

DOCIMASIE

——
TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

— — — — —
PARIS. — TYPOGRAPHIE HENNGUYER, RUE DU BOULEVARD, 7
— — — — —

DOCIMASIE

TRAITÉ D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

A L'USAGE

DES INGÉNIEURS DES MINES

ET

DES DIRECTEURS DE MINES ET D'USINES

PAR M. L.-E. RIVOT

Ingénieur des mines, professeur de docimasia à l'École des mines

TOME PREMIER

MÉTALLOÏDES

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

SUCCESSION DE VICTOR DALMONT

Précédemment Carilian-Gœury et Vor Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

Quai des Augustins, 49.

—
1861

Tous droits réservés

PRÉFACE.

La chimie est aujourd'hui une science tellement complexe que bien peu de savants peuvent l'embrasser dans toutes ses parties. Elle se divise en deux branches principales : *chimie organique*, *chimie minérale*, dont les points de contact sont nombreux ; mais ces deux parties distinctes d'une même science, très-inégalement travaillées depuis un certain nombre d'années, avancent dans des voies de plus en plus divergentes, malgré les efforts réitérés de plusieurs chimistes pour les rapprocher l'une de l'autre et les ramener à l'unité.

Les phénomènes variés que présentent les substances d'origine organique, les transformations multiples, auxquelles elles se prêtent avec tant de facilité, ont principalement attiré l'attention des personnes qui s'occupent de chimie. De nombreuses publications faites sur ce sujet ont mis en lumière une multitude de faits extrêmement cu-

rieux, coordonnés déjà en grande partie par des théories plus ou moins plausibles. Au contraire, l'étude des matières minérales a été, comparativement, un peu délaissée; dans cette branche de la science les meilleurs ouvrages à consulter, soit pour l'étude, soit pour des recherches spéciales, sont encore maintenant ceux de Berzélius, de Thénard et de M. Berthier.

La chimie minérale admet elle-même deux parties distinctes : l'étude des propriétés des corps, l'analyse des composés naturels ou artificiels; mais ces deux parties sont inséparables; on ne peut aborder l'analyse que si on possède parfaitement les propriétés des corps. Toutes les recherches scientifiques ou industrielles exigent une grande habileté, une longue habitude des analyses. Très-fréquemment les matières sont associées à des substances organisées; plusieurs réactifs, ordinairement employés, sont de nature organique; il est, par suite, impossible de séparer l'étude de l'analyse minérale proprement dite de celle de l'analyse organique.

Dans l'ouvrage que j'entreprends de publier, j'ai cherché à réunir les renseignements relatifs à l'examen des matières minérales les plus diverses, dans le but spécial de venir en aide aux ingénieurs des mines, aux personnes qui s'occupent d'industrie, et en même temps aux savants qui consacrent leur temps à l'étude de la géologie et de la minéralogie.

Je me suis efforcé de suivre la marche qu'a tracée mon éminent professeur, M. Berthier, en me tenant strictement dans les bornes de l'utilité pratique, et en m'abstenant avec soin de toute discussion purement scientifique.

Dans ma carrière d'ingénieur des mines et de professeur de docimasia à l'École des mines, j'ai pu me rendre compte des services que l'analyse minérale est appelée à rendre aux sciences naturelles et à l'industrie.

Pour l'examen des nombreux échantillons déposés au bureau d'essai, j'ai dû expérimenter et modifier fréquemment les procédés d'analyse et d'essai des matières minérales les plus variées; j'ai pu reconnaître les principales causes d'erreur des diverses méthodes, et distinguer de quelle manière il convient de diriger les opérations pour arriver dans chaque cas spécial au résultat désiré.

Je ne prétends nullement avoir élucidé toutes les questions difficiles que présente l'analyse des minéraux. Je dois, au contraire, avouer que plusieurs séparations, et bien des dosages, ne me paraissent pas avoir une grande exactitude. J'expose simplement les résultats que j'ai obtenus dans une pratique de près de vingt ans, espérant rendre quelques services à ceux qui n'ont pas eu les moyens de travail que le laboratoire de l'École des mines a mis à ma disposition.

DOCIMASIE

TRAITÉ D'ANALYSE MINÉRALE

INTRODUCTION.

L'examen chimique d'une matière minérale ne peut conduire à des résultats véritablement utiles que si l'échantillon a été convenablement choisi; il est essentiel de ne négliger dans la *prise d'essai* aucune des précautions nécessaires pour que la petite quantité de matière, sur laquelle le chimiste opère, représente exactement le corps dont on cherche la composition, les minerais ou les produits d'usines dont on veut constater la richesse. Très-fréquemment, une prise d'essai convenable exige des précautions minutieuses, des dépenses notables; mais il ne faut reculer ni devant les difficultés ni devant les dépenses, car l'analyse d'un échantillon mal choisi ne peut donner que des indications erronées, ou tout au moins incertaines. J'insiste un peu sur ce point parce que son importance est assez généralement mal comprise, bien qu'elle soit pour ainsi dire évidente pour tous ceux qui veulent bien y réfléchir.

Les analyses des diverses substances doivent être conduites de manières très-différentes, suivant la nature des échantillons et suivant le but qu'on se propose.

Quand il s'agit de recherches scientifiques, ou bien quand il faut déterminer la composition d'un échantillon minéralogique, d'eaux minérales, etc., la première condition à laquelle doivent satisfaire les méthodes employées est l'exactitude des séparations et des dosages; la longueur des opérations n'est qu'un inconvé-

nient relativement secondaire. Au contraire, dans un laboratoire d'essai ou dans les usines, on doit examiner en peu de temps un grand nombre de minerais ou de produits d'art; il n'est besoin généralement d'évaluer qu'un seul corps avec une certaine exactitude; on peut et on doit même rechercher avant tout les méthodes rapides, qui peuvent donner des résultats approximatifs, suffisants pour le contrôle des opérations métallurgiques. Souvent, dans ce dernier cas, il est avantageux de recourir à la *voie sèche*; on applique alors à de petites quantités de matière, et dans des creusets, la série des opérations auxquelles, dans les usines, on soumet les minerais. Les résultats donnés par la voie sèche, fréquemment moins exacts que ceux de la *voie humide*, sont presque toujours comparables entre eux quand ils sont conduits avec les soins convenables; ils satisfont à peu près complètement les besoins de l'industrie.

Il est, par suite, essentiel de distinguer les procédés de l'analyse scientifique des méthodes d'essais industriels; M. Berthier, dans son excellent *Traité des essais par la voie sèche*, n'a considéré que la seconde partie de la question. Je n'ai que peu de chose à ajouter à ce qu'a publié le savant professeur, dont l'ouvrage, devenu rare, mériterait d'être réimprimé textuellement: je crois cependant devoir exposer les divers procédés d'essai, en même temps que les méthodes de dosage par voie humide, afin de faciliter les recherches, en réunissant dans la même publication tout ce qui se rattache à l'examen des substances minérales.

J'admets que les lecteurs connaissent parfaitement les propriétés générales des corps, les caractères des dissolutions salines; il est indispensable de les avoir toujours présents à la mémoire si on veut s'occuper avec succès d'analyses chimiques: je rappelle seulement en peu de mots les propriétés et les caractères sur lesquels s'appuient les divers procédés de séparation et de dosage.

Les fourneaux et les appareils employés pour les analyses et pour les essais devant être connus de toutes les personnes qui ont étudié la chimie générale, je ne m'arrête pas à leur description détaillée; mais il me paraît nécessaire d'insister, soit dans

le texte même, soit dans des notes, sur les précautions souvent minutieuses que les opérateurs doivent prendre pour éviter les accidents, qui non-seulement compromettent les analyses ; mais encore offrent quelquefois des dangers réels.

Je ne saurais trop recommander aux personnes qui travaillent au laboratoire de ne jamais commencer une opération, de voie sèche ou de voie humide, sans s'être préalablement rendu compte du résultat à obtenir, et de toutes les réactions auxquelles peuvent donner lieu les corps mis en présence dans les conditions de l'expérience. En consacrant quelques instants à la réflexion avant d'entreprendre une analyse, on arrive plus sûrement et plus rapidement au but, on ne s'expose pas aux dangers et aux pertes de temps, qui sont la conséquence presque inévitable de la précipitation. Au laboratoire, il faut chercher à tout prévoir et ne jamais se presser.

Dans la plupart des analyses on doit employer successivement des réactifs très-divers, en proportions souvent considérables relativement au poids de la matière sur laquelle on opère : l'habitude des opérations analytiques peut seule indiquer le degré d'extension des liqueurs, et les quantités des réactifs les plus convenables pour chaque cas spécial. En général, il est essentiel de faire les précipitations dans des liqueurs étendues, et d'employer seulement la proportion des divers réactifs qui est strictement nécessaire ; un excès est presque toujours très-nuisible. Les motifs principaux qui peuvent être cités à l'appui de cette recommandation sont les suivants :

Réactifs.

En premier lieu, les précipités formés dans une liqueur qui contient divers sels en dissolution entraînent toujours une partie des corps qui sont dans cette liqueur, soit à l'état de combinaison, soit par simple adhérence. La proportion des corps entraînés varie avec une foule de circonstances, telles que la nature chimique et l'état plus ou moins gélatineux des précipités, la température, etc., mais elle dépend toujours du degré de concentration de la dissolution. Dans une liqueur concentrée, très-chargée de sels divers, la composition des précipités s'écarte fort souvent de celle qu'on désire obtenir ; leur purification

exige des précautions et quelquefois des opérations spéciales.

En second lieu, l'insolubilité des corps que l'on veut précipiter est rarement absolue ; fréquemment elle varie dans des limites très-étendues avec la nature et la proportion des sels contenus dans les dissolutions ; ces variations ne sont que très-imparfaitement connues, il faut donc toujours se tenir en garde contre l'influence d'un excès de réactifs, qui pourrait modifier beaucoup la solubilité. On doit chercher à reconnaître par expérience les degrés de concentration des liqueurs, et les proportions de réactifs, qui paraissent répondre à la plus grande netteté des précipitations.

Enfin, les réactifs livrés par les fabricants de produits chimiques ne sont que très-rarement d'une pureté parfaite ; assez souvent ils contiennent de petites quantités des corps qui sont à doser dans les matières soumises à l'analyse ; il en résulte pour les divers dosages des erreurs d'autant plus grandes que les réactifs ont été employés en quantités plus fortes. Dans les analyses de corps très-rares on est forcé d'opérer sur des poids très-faibles, et on ne peut espérer quelque exactitude dans les résultats que si l'on a le soin de s'assurer d'avance de la pureté absolue des réactifs ; mais pour les analyses industrielles, il est impossible d'examiner d'avance tous les réactifs ; il serait trop dispendieux de n'acheter aux fabricants que des produits d'une pureté absolue : on est obligé de se servir de ceux qui sont livrés comme purs, et qui ne le sont peut-être pas toujours. Avec les réactifs purs du commerce on peut encore obtenir des résultats assez exacts, d'abord en évitant d'en employer un excès, ensuite et surtout en dirigeant les opérations des analyses de telle manière que l'impureté présumée des réactifs ne puisse pas nuire aux divers dosages.

On voit d'après cela qu'il est essentiel de connaître exactement de quelle manière les fabricants obtiennent leurs produits, car c'est le seul moyen de se rendre compte, sans des analyses préalables, des corps étrangers qu'ils peuvent contenir ; on peut alors déterminer de quelle manière il faut diriger leur purification, quand les analyses des substances proposées exigent que les réactifs employés ne contiennent pas tel ou tel corps.

Les procédés de dosages et de séparations, les méthodes d'analyse proposées par les divers chimistes qui se sont occupés des substances minérales, sont tellement nombreux, qu'il me serait impossible de citer pour chaque procédé et pour chaque méthode les noms de leurs auteurs. En indiquant quelques noms, je me rendrais coupable envers les chimistes que je négligerais de nommer; il me paraît préférable de m'abstenir de toute citation. Les méthodes que je présente sont celles dont l'application m'a paru présenter le moins de difficultés; quelques-unes sont de mon invention, mais la plupart d'entre elles sont dues à différents chimistes; je décris toutes les méthodes, non pas telles qu'elles ont été proposées, soit par d'autres, soit par moi, mais bien telles que j'ai cru convenable de les modifier, après les avoir expérimentées longuement au bureau d'essai de l'École des mines. Les personnes qui désireraient remonter à la source des diverses méthodes, dans le but de connaître dans quelles limites chaque savant a contribué aux progrès de la science analytique, ou dans l'intention de comparer les méthodes originales avec celles qui se trouvent dans cet ouvrage, auront à faire de longues et minutieuses recherches dans les nombreuses publications relatives à la chimie. Ce travail présente certainement un grand intérêt historique, mais je n'ai pas cru devoir l'entreprendre, parce qu'il m'aurait beaucoup trop écarté du but que je me suis proposé, la description des procédés pratiques d'analyses et d'essais des substances minérales.

Procédés
d'analyses.

Je conserve l'oxygène pour terme de comparaison des équivalents, et le nombre 100 pour la valeur de son équivalent: au point de vue de l'analyse et de la composition des corps, il n'y a aucun intérêt à prendre l'hydrogène pour unité, comme le font maintenant un certain nombre de chimistes.

Dans la plupart des traités de chimie, les corps sont divisés en deux grandes classes: les *métalloïdes*, dont les composés avec l'oxygène sont acides ou neutres, mais ne sont pas basiques; les *métaux*, qui forment avec l'oxygène des composés basiques, capables de saturer les acides, mais qui peuvent en outre donner

Divisions
de
l'ouvrage.

lieu à des acides ou à des oxydes indifférents. Les métaux eux-mêmes se subdivisent en métaux alcalins, alcalins terreux, terreux, et en métaux proprement dits. Ces divisions me paraissent très-commodes pour l'étude, et je crois devoir les conserver malgré les inconvénients, déjà signalés bien souvent, que présente la distinction des métalloïdes et des métaux. Une des plus grandes objections qu'on puisse lui faire est de forcer à séparer l'étude de plusieurs corps, qui sont rangés, les uns parmi les métalloïdes, les autres parmi les métaux, en raison de la nature des composés qu'ils forment avec l'oxygène, tandis qu'ils s'accompagnent fréquemment dans la nature, et présentent entre eux les plus grandes analogies pour l'ensemble de leurs propriétés chimiques. L'inconvénient est certainement plus grand encore et plus évident dans un traité d'analyse, que pour l'exposé des propriétés générales. Par exemple, pour l'arsenic et pour l'antimoine, les caractères des dissolutions, les procédés de dosage et de séparation des autres corps, sont à peu près identiques ; ils se trouvent fréquemment tous les deux en même temps dans un assez grand nombre de minéraux, de minerais et de produits d'art. En plaçant l'arsenic avec les métalloïdes et l'antimoine parmi les métaux, je suis obligé de répéter pour l'antimoine une partie des méthodes analytiques exposées précédemment pour l'arsenic. Ces répétitions n'allongent pas beaucoup l'ouvrage, et d'ailleurs elles présentent moins d'inconvénients que des renvois d'un volume à l'autre, renvois toujours fatigants pour les personnes qui ont besoin de faire des recherches dans un livre.

• Le traité d'analyse est divisé en quatre parties :

Dans la première, je considère les métalloïdes ;

Dans la deuxième, les métaux alcalins, alcalins terreux et terreux ;

Dans la troisième, j'étudie quelques questions spéciales, qu'il est utile de ne pas disséminer dans l'examen des minéraux, et qui peuvent être considérées comme des applications des deux premières parties ;

La quatrième est consacrée aux métaux proprement dits.

PREMIÈRE PARTIE. — Pour chaque métalloïde, je commence par rappeler brièvement les propriétés principales, et les caractères des composés qui sont utilisés dans les analyses. J'indique ensuite les circonstances diverses dans lesquelles on a le plus fréquemment occasion de faire le dosage, et les séparations des métalloïdes précédemment étudiés. J'expose les procédés d'analyse des composés naturels ou artificiels, et je présente quelques considérations sur les principaux réactifs.

Je réserve pour la troisième partie tout ce qui est relatif à l'examen des gaz simples ou mélangés.

SECONDE PARTIE. — QUATRIÈME PARTIE. — Je considère les métaux alcalins, alcalins terreux et terreux, rigoureusement dans l'ordre adopté dans les traités de chimie générale ; au contraire, pour les métaux proprement dits, je cherche à placer chaque métal entre les deux qui lui ressemblent le plus pour l'ensemble des caractères chimiques, et à rapprocher ceux qui se présentent en même temps dans un certain nombre de minéraux et de minerais.

Pour chaque métal, j'insiste longuement sur les caractères des dissolutions, en indiquant les précautions qui sont indispensables pour que les diverses réactions puissent être utilisées dans les analyses qualitatives, dans les séparations ou dans les dosages. J'expose ensuite les procédés de dosage du métal dans les conditions les plus ordinaires des analyses, et les méthodes de séparation des corps précédemment étudiés. Je présente des considérations détaillées sur les minéraux, les minerais et les produits d'art, dans lesquels le métal peut être considéré comme important. Je cite comme exemples les méthodes d'analyse qui sont applicables à la plupart de ces matières. Enfin, pour le fer, le cuivre, le plomb, le mercure, l'or et l'argent, je donne les principaux procédés d'essai par la voie sèche, tant pour les minerais que pour les produits industriels.

TROISIÈME PARTIE. — Dans le second volume, à la suite des métaux terreux, je considère les questions les plus intéressantes qui sont actuellement proposées aux chimistes : les procédés d'ana-

lyse des eaux minérales ; l'examen des chaux, ciments et mortiers, employés dans les constructions hydrauliques ; les analyses des gaz simples et mélangés, et particulièrement des gaz sortant des appareils métallurgiques, et de l'air atmosphérique.

Suivant l'excellent exemple que donne M. Berthier, dans son *Traité des essais par la voie sèche*, je cite dans les divers chapitres les résultats des analyses faites par divers chimistes, ou bien exécutées au bureau d'essai de l'École des mines, par moi-même ou sous ma direction, d'un très-grand nombre d'échantillons de toute nature, minéraux, minerais, produits d'art, eaux minérales, etc.

Les lecteurs pourront ainsi se faire une idée assez exacte de la composition des principales matières élaborées dans l'industrie, et des produits les plus importants des usines.

Je donne, au contraire, très-peu de détails sur l'emploi du chalumeau ; cet instrument, très-simple, peut rendre les plus grands services pour déterminer la nature des différents corps contenus dans les minéraux ; mais les indications qu'il fournit sont exactes ou inexactes, suivant l'habitude plus ou moins grande de l'opération. Chaque personne doit faire elle-même son éducation, et je n'ai rien à dire sur ce sujet qui ne se trouve déjà dans les publications de Berzelius, de Plattner, etc.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTALLOÏDES



CHAPITRE I

OXYGÈNE. O=100.

L'oxygène est un des corps les plus répandus dans la nature ; il se trouve dans l'air, dans l'eau, dans un grand nombre de composés minéraux, dans la plupart des substances organiques. Presque tous les réactifs employés dans les laboratoires, le plus grand nombre des matières soumises à l'examen des chimistes, en contiennent une proportion notable. C'est cependant, de tous les corps connus, celui qui présente *en général* les plus grandes difficultés pour le dosage, à ce point qu'on le détermine fréquemment par *différence*, c'est-à-dire qu'on renonce à l'évaluer directement. Il n'est possible de le doser exactement que dans un petit nombre de cas particuliers.

Ainsi, dans l'air atmosphérique, dans quelques mélanges de gaz qui contiennent l'oxygène à l'état libre, on peut le déterminer, soit en l'absorbant par des corps facilement oxydables, soit par des procédés eudiométriques. Ainsi encore, pour certains oxydes métalliques, on évalue exactement l'oxygène en faisant la réduction par l'hydrogène. Mais, dans la plupart des cas, le chimiste doit se déclarer impuissant.

Les cas particuliers, dans lesquels le dosage direct de l'oxygène est possible, seront étudiés dans les chapitres suivants. Dans celui-ci, nous dirons seulement quelques mots de l'oxygène employé comme réactif oxydant : on s'en sert seulement dans des recherches scientifiques, c'est-à-dire quand on a besoin d'avoir le gaz parfaitement pur : dans les opérations ordinaires des laboratoires, comme dans l'industrie, on emploie presque toujours de l'air atmosphérique comme oxydant ou comme comburant.

Nous présenterons quelques observations sur la préparation de l'oxygène pur en prenant, pour fixer les idées, un exemple

spécial, l'emploi de ce gaz pour le dosage du carbone dans les fontes. La fonte, réduite en poussière très-fine, est placée dans une nacelle en platine, et celle-ci dans un tube de porcelaine, disposé horizontalement dans un four à réverbère. Par l'une des extrémités du tube on fait arriver un courant un peu rapide d'oxygène parfaitement pur ; à l'autre extrémité sont adaptés les appareils nécessaires pour recueillir l'acide carbonique produit, et le flacon aspirateur destiné à produire le passage régulier du gaz.

Les détails de l'expérience seront exposés dans le chapitre consacré au fer ; il suffit d'indiquer ici la disposition générale et le but qu'on veut atteindre, afin de faire bien comprendre combien il est nécessaire que le gaz oxygène arrive dans le tube de porcelaine, parfaitement pur, et surtout complètement privé d'acide carbonique.

L'oxygène est préparé d'avance et renfermé dans un gazomètre à cuve supérieure ; il est déplacé par l'eau qui tombe régulièrement de la cuve dans le corps du gazomètre, et dont on règle l'écoulement à l'aide d'un robinet. Le gaz est nécessairement saturé de vapeur d'eau ; on la lui enlève en le faisant passer à travers plusieurs tubes, droits ou recourbés, contenant du chlorure de calcium desséché, ou de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. En sortant de ces tubes, l'oxygène ne peut plus contenir que les gaz mélangés avec lui dans le gazomètre, et qui varient avec le mode de préparation adopté.

On peut obtenir l'oxygène pur, soit en décomposant le chlorate de potasse par la chaleur, soit en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de potasse, chauffée jusque vers 100 degrés, et contenue dans un vase où l'on a mis du sable quartzeux en petits grains. Ces deux procédés ont l'inconvénient de coûter très-cher, et par suite ne sont pas applicables au cas spécial de l'analyse des fontes ; car il faut employer un volume considérable d'oxygène pour brûler certainement tout le carbone, même en n'opérant que sur 2 grammes de fonte. On doit préparer l'oxygène par le procédé le plus économique, par la décomposition du bioxyde de manganèse à la température du rouge vif. Les manganèses du commerce contiennent fréquemment des carbonates décomposables par la chaleur, et l'oxygène recueilli dans le gazomètre est mélangé avec une certaine proportion d'acide carbonique ; il est de plus toujours accompagné d'une petite quantité d'azote, qui provient en partie de l'air contenu

dans la cornue, quand on n'a pas eu le soin de l'expulser complètement, avant de recueillir le gaz produit par la calcination du manganèse. L'air dissous dans l'eau, qui est employée pour faire sortir l'oxygène du gazomètre, fournit aussi une certaine quantité d'azote. Il est assez facile d'enlever l'acide carbonique en forçant les gaz à traverser plusieurs tubes contenant de la potasse, avant leur entrée dans le tube de porcelaine ; mais il est tout à fait impossible d'absorber l'azote. La combustion de la fonte est donc produite par un mélange de deux gaz secs, l'oxygène et l'azote ; ce dernier n'est pas nuisible tant que sa proportion est très-faible ; c'est ce qui permet d'employer pour l'analyse des fontes l'appareil dont la disposition vient d'être brièvement indiquée ¹.

Il est utile de faire observer que la présence de l'azote est une conséquence nécessaire de l'emploi du gazomètre à eau. En prenant les précautions convenables dans la préparation de l'oxygène par la calcination d'un manganèse exempt d'azotates ; en ne recueillant le gaz qu'après expulsion complète de l'air de la cornue ; en lui faisant traverser des tubes contenant de la potasse, on peut avoir de l'oxygène presque aussi pur que celui donné par la décomposition du chlorate de potasse. Dans le gazomètre, le volume d'eau employée est double de celui du gaz ; il est impossible de la priver d'air, et l'azote dissous se dégage en grande partie en présence d'une atmosphère d'oxygène.

On a imaginé plusieurs gazomètres dans lesquels l'eau n'est pas employée, et desquels il est possible d'expulser à peu près complètement l'air atmosphérique avant l'admission de l'oxygène ; mais quand ils sont de grandes dimensions, ils *perdent* presque tous au bout d'un certain temps de service : leurs fermetures ne sont pas toujours parfaites, et l'oxygène qui en sort contient encore une petite proportion d'azote.

Il résulte de là qu'il est extrêmement difficile d'obtenir un courant d'oxygène rigoureusement pur, sortant d'un réservoir de grande capacité : pour avoir le gaz parfaitement pur, tout à fait exempt d'azote, il faut le recueillir sur le mercure, et le déplacer également par ce liquide des vases en verre ou en fer dans lesquels on l'a recueilli.

¹ Quelquefois les manganèses sont imprégnés de matières bitumineuses, et dans ce cas les gaz obtenus au commencement de la calcination sont détonants. D'après des recherches récentes, la plupart des manganèses contiennent une quantité appréciable d'azotates : l'oxygène qu'ils donnent par calcination est nécessairement mélangé d'azote.

CHAPITRE II

HYDROGÈNE. $H=12,50$.

Le gaz hydrogène peut se combiner directement avec un petit nombre de métalloïdes, sous l'influence de la lumière ou de la chaleur ; ses affinités les plus marquées sont pour l'oxygène et pour le chlore. A l'état naissant, il se combine avec presque tous les métalloïdes, et même, d'après quelques chimistes, avec plusieurs métaux. Il entre dans la composition de presque toutes les matières organiques.

Dans le présent chapitre, il ne sera question que de l'emploi de l'hydrogène gazeux comme réductif, de ses combinaisons avec l'oxygène, et de son dosage dans les matières organiques.

• § 1. — Hydrogène gazeux.

On a bien rarement à faire le dosage de l'hydrogène libre, ou même celui de l'hydrogène combiné avec les métalloïdes ; les procédés qui sont susceptibles d'être employés seront décrits dans les chapitres suivants : nous ne considérons maintenant l'hydrogène que comme réactif, fréquemment employé dans les essais des minerais d'étain, et dans les analyses comme agent de réduction des oxydes métalliques.

L'hydrogène est toujours produit par la décomposition de l'eau par le zinc sous l'influence de l'acide sulfurique très-étendu ; mais dans les diverses catégories de laboratoires, la disposition des appareils employés varie singulièrement. Plusieurs chimistes ont cherché à combiner des appareils qui leur permettent d'obtenir le gaz réductif au moment même où ils pourraient en avoir besoin. Dans les usines et même dans les laboratoires d'essai des substances minérales, les réductions ne doivent être faites qu'à

des intervalles assez éloignés ; on a généralement conservé le grand flacon à deux tubulures, dans lequel on met, au moment de l'expérience, l'eau et le zinc qui doivent concourir à la production de l'hydrogène : c'est le seul dont il sera question ici.

Disposition de l'appareil. — L'appareil complet est représenté planche I, figure 1.

Dans le grand flacon à deux tubulures A, dont la capacité doit être de 6 à 8 litres, on met environ 2 kilogrammes de zinc en grenailles, et 3 litres d'eau : l'acide sulfurique ne doit être versé que plus tard, quand tout l'appareil est monté. Le gaz sortant du flacon A passe d'abord dans un petit flacon laveur à trois tubulures B, contenant de l'acide sulfurique concentré ; il traverse ensuite une série de tubes en U, *c, c', c''*, contenant : le premier, de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique ; le second, de la potasse caustique en morceaux, et le troisième, du chlorure de calcium desséché.

Le gaz pénètre ensuite dans le tube de porcelaine, disposé horizontalement dans un four à réverbère D, et contenant, dans une petite nacelle, en platine ou en porcelaine, l'oxyde qui doit être réduit. Le gaz en excès, et la vapeur d'eau produite par la réduction, sortent par un petit tube de verre, long de 0^m,25 à 0^m,30, effilé à son extrémité.

Le tube de porcelaine doit être luté, c'est-à-dire recouvert d'un enduit, épais de 0^m,04, composé d'argile réfractaire et de sable quartzueux, séché très-lentement. Les deux extrémités du tube doivent dépasser d'au moins 0^m,13 les parois extérieures du four, afin que les bouchons ne soient pas exposés à une température assez élevée pour décomposer la matière organique.

Opération. — L'appareil étant monté, à l'exception du dernier tube de verre *d*, qui ne doit être mis en place qu'après l'introduction de la nacelle contenant l'oxyde métallique à réduire, on verse une petite quantité d'acide sulfurique par l'entonnoir *a*, et on vérifie que l'appareil ne laisse pas échapper le gaz : à cet effet, on bouche avec la paume de la main l'orifice encore libre du tube de porcelaine, et l'on observe l'ascension des liquides dans les deux tubes droits des flacons A, B, sous l'influence de la pression produite par le dégagement de l'hydrogène. Cette vérification étant faite, la nacelle contenant l'oxyde est introduite dans le tube de porcelaine et poussée jusque vers le milieu de sa lon-

gueur ; le tube en verre *d* est mis en place, et l'expérience peut être commencée.

Il faut d'abord chasser entièrement l'air de l'appareil, en faisant dégager très-rapidement l'hydrogène pendant au moins une demi-heure, avant de mettre du feu dans le four D : cette précaution est de toute nécessité ; si on porte le tube au rouge sombre avant que l'air soit complètement expulsé par l'hydrogène, on s'expose à une violente explosion. On chauffe ensuite plus ou moins fort, et pendant un temps plus ou moins long, suivant la nature de l'oxyde proposé, en maintenant toujours le courant de gaz très-actif. La marche de la réduction est quelquefois indiquée par la vapeur d'eau qui se condense sur les parois du tube *d*, ou par un léger jet de vapeur perceptible à l'extrémité effilée de ce tube mais cette indication manque complètement quand on opère sur des minéraux difficiles à réduire, par exemple sur du fer chromé.

En général, c'est seulement par l'*habitude* qu'il est possible de déterminer le temps pendant lequel il faut chauffer, et le degré de température qu'il est utile d'atteindre. Quand on pense que l'action de l'hydrogène est complète, on enlève tout le feu, et on continue à faire passer le gaz jusqu'à ce que le tube de porcelaine soit tout à fait froid. On peut alors retirer la nacelle du tube, peser la matière réduite, et la soumettre aux opérations que réclame chaque cas particulier. Pendant la durée du refroidissement, le courant d'hydrogène doit être assez rapide pour empêcher l'air de pénétrer dans le tube de porcelaine, car il en résulterait, au moins dans la plupart des cas, une réoxydation partielle.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — L'action de l'hydrogène sur les oxydes métalliques donne naissance à de l'eau, dont la vapeur exercerait sur les métaux, ou plus généralement sur les produits de la réduction, une action oxydante, si on n'avait pas l'attention d'entraîner cette vapeur hors du tube de porcelaine par un courant de gaz assez rapide. C'est là une des nombreuses précautions qui sont indispensables à la réussite de l'opération. Pour les réductions par l'hydrogène, il faut donc produire pendant plusieurs heures des quantités considérables de gaz, et pour cette raison il est nécessaire que le flacon A soit de très-grandes di-

mensions et contient beaucoup de zinc. Le réductif étant en grand excès relativement au poids de la matière sur laquelle on opère, son action étant prolongée pendant plusieurs heures, on n'obtiendrait pas le résultat désiré, la réduction partielle ou complète de l'oxyde métallique, si le gaz arrivant dans le tube de porcelaine n'était pas tout à fait sec et suffisamment pur.

Il est donc important d'examiner attentivement les circonstances dans lesquelles se produit l'hydrogène, afin de reconnaître quelles sont les précautions à prendre pour le dessécher, et au besoin pour le purifier.

Les trois corps qui concourent à la production de l'hydrogène sont l'eau, le zinc et l'acide sulfurique. Considérons la nature du gaz produit, dans les deux hypothèses suivantes : 1° les trois corps sont parfaitement purs ; 2° on prépare l'hydrogène en employant l'eau et l'acide sulfurique ordinaires, et le zinc du commerce non purifié.

Première hypothèse. — L'eau, le zinc et l'acide sulfurique étant tout à fait purs, le gaz produit est de l'hydrogène également pur ; cependant, si l'opérateur emploie de l'acide sulfurique trop concentré, la réaction est très-vive, le flacon s'échauffe, et l'acide est partiellement décomposé par le zinc, avec dégagement d'acide sulfureux ou même d'hydrogène sulfuré. Il est très-facile d'éviter la production de ces composés, en ne versant dans le flacon A que de l'acide sulfurique étendu, et par petites quantités à la fois ; il est inutile d'insister sur ce cas tout à fait spécial, dans lequel un chimiste un peu attentif ne se trouvera jamais.

Le gaz hydrogène, produit pur, se dégage très-rapidement d'un liquide contenant toujours de l'acide sulfurique en excès, et de plus en plus chargé de sulfate de zinc ; il entraîne une petite quantité de liquide, qui se dépose en grande partie dans le tube étroit par lequel le gaz sort du flacon A. Dans cet état, le gaz ne peut pas être employé à la réduction, il faut le faire passer au moins dans le flacon laveur B, contenant de l'acide sulfurique, et dans un tube en U, renfermant dans une des branches du chlorure de calcium desséché, et dans l'autre de la potasse en morceaux. Le flacon laveur à acide sulfurique arrête le sulfate de zinc, et la plus grande partie de l'eau et de l'acide sulfurique ; mais le passage du gaz est trop rapide pour que la dessiccation soit complète ; l'hydrogène qui s'en échappe retient encore une

certaine proportion d'eau, et même des traces d'acide sulfurique : ces deux corps sont absorbés à peu près complètement par la potasse et par le chlorure de calcium, contenus dans le tube en U. L'appareil représenté planche I, figure 1, peut être notablement simplifié, quand on opère sur des oxydes métalliques faciles à réduire ; le tube *c*, à ponce sulfurique, peut être supprimé, et les matières contenues dans les deux tubes *c'*, *c''* peuvent être sans inconvénient placées dans un seul. Dans le cas des matières oxydées très-difficiles à réduire, comme le fer chromé, la dessiccation absolue du gaz est indispensable, il vaut mieux conserver les trois tubes *c*, *c'*, *c''*.

Au sujet des deux corps employés à la dessiccation, la potasse et le chlorure de calcium, une brève discussion est nécessaire pour faire comprendre pourquoi la potasse doit être la première en contact avec le courant gazeux : supposons, en effet, que le chlorure de calcium soit placé le premier ; il absorbe l'eau et l'acide sulfurique entraînés par l'hydrogène, l'absorption de l'acide détermine la production de sulfate de chaux et d'acide chlorhydrique. Ce dernier, à l'état gazeux, est absorbé par la potasse, et donne naissance à du chlorure de potassium et à de l'eau. La potasse, conservée longtemps dans des flacons mal bouchés, contient presque toujours une forte proportion de carbonate, et de l'eau en excès très-notable : quand on se sert de cette potasse ainsi altérée, et quand le courant rapide d'hydrogène est prolongé pendant quelques heures, il y a liquéfaction partielle de l'alcali ; le coude du tube en U se remplit d'une dissolution alcaline concentrée. Cet effet se produit, même quand on place à la suite du flacon laveur un tube en U contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique, et même quand le chlorure de calcium ne présente pas d'altération sensible ; il n'est donc pas dû à l'humidité du gaz hydrogène.

Il est évident, d'après cela, qu'on ne peut pas compter sur la dessiccation absolue du gaz hydrogène sortant du tube à potasse, et par conséquent il est essentiel de placer la potasse avant le chlorure de calcium.

La liquéfaction de l'alcali n'a pas ordinairement d'inconvénient notable, et n'influe pas sur la régularité avec laquelle le gaz arrive dans le tube de porcelaine ; il est en tout cas facile de l'éviter en adoptant une excellente disposition, proposée par

plusieurs chimistes, et qui consiste à remplacer les tubes en U, contenant la potasse et le chlorure de calcium, par de grands flacons analogues à ceux qui sont employés comme aspirateurs dans un certain nombre d'opérations. Ils sont munis de deux tubulures, l'une horizontale à la partie inférieure, l'autre verticale et au centre de la base supérieure. Dans chaque flacon le gaz arrive par le bas et sort par le haut; il se trouve, pendant ce trajet, en contact avec la surface extrêmement étendue des fragments de potasse et de chlorure de calcium, qui retiennent assez bien toute l'humidité. S'il y a liquéfaction partielle de l'alcali, le liquide tombe au fond du vase et ne peut gêner le mouvement régulier du gaz.

Seconde hypothèse. — Les matières employées pour la préparation de l'hydrogène ne sont pas pures; l'eau contient du carbonate et du sulfate de chaux; l'acide sulfurique renferme du sulfate de plomb, et quelquefois de l'acide arsenieux ou de l'acide arsénique; le zinc du commerce contient une proportion très-notable de carbone combiné, un peu de soufre ou même d'arsenic, et des métaux divers, principalement du fer et du plomb. C'est là, du reste, le cas le plus ordinaire dans les laboratoires, car on n'emploie pas volontiers des réactifs purs pour une préparation qui en consomme des poids considérables.

L'impureté de l'eau ne peut avoir aucune influence appréciable sur la composition du gaz réellement employé à la réduction: on fait dégager l'hydrogène pendant au moins une demi-heure avant de chauffer le tube de porcelaine; pendant ce temps le carbonate de chaux de l'eau est certainement décomposé; l'acide carbonique expulsé complètement en même temps que l'air de l'appareil, et l'air que l'eau tient en dissolution. Quant au sulfate de chaux, il se comporte comme le sulfate de zinc, qui est produit pendant toute la durée de l'opération.

Il n'en est pas de même des acides de l'arsenic, contenus dans l'acide sulfurique, car cet acide est ajouté progressivement pendant tout le temps de l'expérience; ils produisent, au contact de l'hydrogène naissant, de l'hydrogène arsénié qui se dégage avec le gaz hydrogène.

Le soufre, l'arsenic et le carbone, que renferme le zinc du commerce, produisent aussi, et depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération, des composés gazeux hydrogénés; quant aux

métaux étrangers, tels que le fer et le plomb, ils n'ont aucune influence sur la nature des gaz produits.

D'après cela, quand on se sert, pour la préparation de l'hydrogène, d'acide sulfurique contenant un peu d'arsenic, et de zinc brut renfermant du carbone, du soufre et de l'arsenic, le gaz produit dans le flacon A est nécessairement impur. En outre, il est impossible de le purifier complètement par des moyens simples ; en le faisant passer par la série de flacons et de tubes, B, c, c', c'', représentés dans la figure 1, planche I, on lui enlève la totalité de l'hydrogène sulfuré, une partie des hydrogènes carboné et arsenié ; mais le gaz arrive dans le tube de porcelaine encore accompagné d'une proportion très-notable de composés gazeux, renfermant de l'arsenic et du carbone. Pour les détruire complètement, il faut placer entre le tube c'' et le tube de porcelaine un tube horizontal en verre vert, analogue à ceux qui sont employés dans les analyses organiques, et rempli de tournure de cuivre. Après avoir expulsé l'air de l'appareil on porte ce tube au rouge sombre, avant de mettre du charbon dans le four à réverbère, et on maintient cette température pendant toute la durée de l'expérience. Cette précaution est souvent négligée dans les réductions par l'hydrogène, mais alors il faut se rappeler que, si les réactifs employés ne sont pas rigoureusement purs, le gaz qui arrive dans le tube de porcelaine renferme certainement de l'hydrogène carboné, et même de l'hydrogène arsenié.

Quand on se sert de zinc du commerce, sans placer dans l'appareil le tube à cuivre métallique en avant du tube de porcelaine, on voit, après l'expérience, la nacelle et les parois du tube tapissées d'un enduit de charbon. Le dépôt est la preuve évidente que le gaz utilisé pour la réduction contenait beaucoup d'hydrogène carboné. On peut alors être certain que la matière métallique, restée dans la nacelle, renferme une proportion très-notable de carbone libre ou combiné ; il faut renoncer dans ce cas à déduire du poids de cette matière des conclusions rigoureuses relativement à l'effet produit par le gaz réductif.

À cet égard, la présence de l'arsenic dans le zinc ou dans l'acide sulfurique aurait beaucoup moins d'influence : en effet, dans les deux réactifs la proportion de l'arsenic est nécessairement plus faible que celle du carbone dans le zinc du commerce ; de plus, l'hydrogène arsenié est plus complètement décomposé ou ab-

sorbé, par l'acide sulfurique et par la potasse, que ne le sont les combinaisons hydrogénées du carbone.

§ 2. — Combinaisons de l'hydrogène avec l'oxygène.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux composés, un protoxyde et un bioxyde. Ce dernier ne se produit que dans des circonstances spéciales, et a toujours été obtenu en dissolution dans l'eau; c'est l'*eau oxygénée*, dont les propriétés sont extrêmement remarquables. Comme le bioxyde ne se présente jamais dans les opérations analytiques, il n'en sera pas question dans ce chapitre.

EAU. 110.

L'eau résulte de la combinaison de deux volumes d'hydrogène avec un volume d'oxygène, en un poids de 12,50 d'hydrogène et de 100 d'oxygène; sa composition est la suivante :

Oxygène.....	88,889
Hydrogène.....	11,111
	<hr/>
	100,000

La formule HO représente 112^{gr},50.

La composition de l'eau peut être déterminée par diverses méthodes, qui sont exposées en détail dans les traités de chimie générale, et sur lesquelles il est inutile d'insister : la plus exacte est sans contredit la synthèse, la combinaison des deux gaz sous l'influence de l'étincelle électrique.

L'eau est constamment employée dans les laboratoires comme dissolvant et comme réactif; presque toutes les opérations que nécessitent les analyses se font en présence de l'eau, dans des dissolutions plus ou moins étendues. Dans un certain nombre de cas la vapeur d'eau est utilisée par voie sèche, en raison de son action à la fois oxydante et désulfurante.

Dans les réactifs, acides, basiques ou neutres, employés dans les laboratoires, l'eau entre fréquemment dans une proportion

notable, soit comme eau de combinaison, soit comme eau de cristallisation, soit à l'état d'eau hygrométrique ; un grand nombre de matières minérales, soumises à l'analyse, contiennent également de l'eau combinée ou hygrométrique.

Presque à chaque instant les chimistes en emploient des quantités considérables, ou bien ils doivent déterminer avec exactitude sa proportion, et l'état sous lequel elle entre dans les réactifs et dans les matières qui leur sont soumises. Très-souvent dans les analyses il faut dessécher complètement des réactifs gazeux, enlever entièrement l'eau à des précipités calcinés ou non calcinés, à des substances plus ou moins hygrométriques.

On voit d'après cela que l'eau doit être considérée à trois points de vue bien différents :

- 1° Comme dissolvant et comme réactif ;
- 2° Comme matière nuisible aux réactions ou aux pesées, et dont il faut priver des réactifs gazeux, des précipités, etc. ;
- 3° Comme corps à doser.

Les cas particuliers, examinés dans les chapitres suivants, permettront de traiter en détail les questions spéciales ; des observations générales sont seules possibles maintenant.

1° Eau considérée comme dissolvant et comme réactif.

Il faut distinguer : l'eau employée comme dissolvant ou comme réactif de la *voie humide* ; et l'eau utilisée à l'état de vapeur, comme réactif désulfurant dans les opérations de la *voie sèche*. Pour le premier cas, l'eau est toujours en excès considérable par rapport aux matières mises en expérience, elle doit être parfaitement pure ; il est donc nécessaire d'examiner les moyens dont on dispose pour l'obtenir dans le plus grand état de pureté possible.

MOYENS D'OBTENIR L'EAU PURE. — Les eaux pluviales, recueillies dans des vases très-propres, ne contiennent que des proportions très-faibles d'ammoniaque et d'acide azotique ; elles peuvent être employées sans inconvénient dans la plupart des analyses minérales. Cependant elles ne sont en usage que dans un très-petit nombre de laboratoires, par suite des difficultés qu'on

éprouve à se les procurer en tout temps en quantité suffisante. Les eaux naturelles sont ordinairement trop impures pour servir aux opérations analytiques ; elles contiennent presque toujours, en quantité plus ou moins appréciable, les corps qu'on a le plus fréquemment à doser, des chlorures, des sulfates, des carbonates, etc., de chaux, de magnésic, d'alcalis, souvent même de la silice, et des substances organiques. Il est nécessaire de préparer l'eau pure par distillation. Les appareils employés sont bien connus de toutes les personnes qui ont étudié la chimie ; il est inutile de les décrire. Nous signalerons seulement les difficultés matérielles qui empêchent d'obtenir de l'eau distillée d'une pureté absolue.

Les appareils les plus ordinairement usités sont en verre ou en cuivre étamé.

Quand on a besoin d'une petite quantité d'eau pure, on peut se servir d'une cornue de verre et condenser la vapeur dans un tube un peu incliné, entouré d'un manchon, dans lequel on fait passer lentement un courant d'eau froide. Dans les laboratoires un peu importants, et dans les fabriques de produits chimiques, il faut préparer de grandes quantités d'eau distillée et employer des alambics en cuivre étamé.

Il est impossible d'obtenir de l'eau distillée parfaitement pure dans ces deux catégories d'appareils, même en ayant la précaution de pousser très-lentement la vaporisation. L'eau distillée dans le verre renferme toujours une petite quantité de silice et d'alcali ; elle laisse un résidu très-faible, mais cependant appréciable, quand on l'évapore lentement à sec dans une grande capsule de platine. La proportion de silice et d'alcali est toujours trop petite pour avoir de l'influence sur les résultats des dosages, quand on peut opérer sur 2 ou 3 grammes des matières proposées ; mais il n'en serait pas de même pour les analyses scientifiques de minéraux très-rares, lorsqu'on doit faire les opérations sur 0^{gr},40 ou 0^{gr},50 de matière. Dans ce cas, et quand on doit se servir d'eau distillée dans du verre, il est essentiel d'employer le moins possible d'eau, dans les opérations qui ont pour but le dosage de la silice ou celui des alcalis, afin de limiter les erreurs attribuables à la présence de ces corps dans le dissolvant employé. Pour les autres dosages, l'eau distillée dans le verre n'offre dans la plupart des cas aucun inconvénient.

L'eau fournie par les alambics étamés brunit toujours par l'hydrogène sulfuré, et renferme au moins des traces d'étain : la proportion de ce métal est surtout appréciable quand les appareils sont neufs ; elle devient de plus en plus faible, mais jamais nulle, à mesure que les appareils servent depuis un temps plus long. La présence de l'étain dans l'eau distillée peut introduire des erreurs dans quelques analyses très-exactes de matières renfermant de l'étain ou du cuivre, mais elle est sans inconvénient notable dans la plupart des cas ; elle est sans influence sur le dosage des alcalis.

Les alambics en platine peuvent seuls fournir de l'eau distillée tout à fait pure ; ces appareils ont été jusqu'à présent peu employés en raison du prix trop élevé du métal.

Quelle que soit, du reste, la matière du vase dans lequel est faite la distillation, il ne faut pas oublier que si la vaporisation est trop rapide, la vapeur entraîne une partie des corps contenus dans l'eau : une distillation rapide ne peut donner que de l'eau assez impure.

La conservation et l'emploi de l'eau distillée exigent quelques précautions, à cause des vapeurs diverses dont est fréquemment chargée l'atmosphère des laboratoires : elle doit être placée dans une fontaine bien fermée, en dehors de la pièce dans laquelle se font les opérations, et dans un endroit que ne puissent pas atteindre les vapeurs de cette pièce. Dans le laboratoire même, l'eau distillée doit être renfermée dans des carafes bouchées à l'émeri, maintenues constamment fermées. Il ne faut jamais verser directement l'eau de la carafe dans les fioles ou dans les capsules, desquelles se dégagent des vapeurs, parce qu'une partie de ces vapeurs entrerait dans la carafe et salirait l'eau distillée : il faut s'habituer à mettre dans un verre bien propre la quantité d'eau dont on a besoin, et la verser ensuite du verre dans la fiole ou dans la capsule. Ces précautions sont indiquées par le simple bon sens, cependant elles sont assez fréquemment négligées, et pour cette raison nous avons cru devoir les rappeler.

L'eau distillée, à peu près pure au moment de sa préparation, mais conservée ou employée sans les soins convenables, contient ou peut contenir de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, de l'ammoniaque, quelquefois même du soufre ou de l'hydrogène sulfuré, plus rarement de l'acide sulfureux et de l'acide sulfu-

rique ; la présence de ces corps divers peut causer des erreurs notables dans plusieurs dosages, et déterminer des réactions différentes de celles que l'on veut produire¹.

EMPLOI DE LA VAPEUR D'EAU COMME RÉACTIF. — La vapeur d'eau peut produire, à une température peu supérieure au rouge sombre, des actions très-énergiques sur plusieurs catégories de composés minéraux ; elle décompose partiellement un assez grand nombre de silicates, et peut enlever complètement le soufre aux sulfures métalliques ; elle agit comme oxydant sur la plupart des métaux, etc. De ces actions si nombreuses et si complexes, la plus importante, au point de vue des analyses et de la métallurgie, est celle que la vapeur d'eau exerce au rouge sombre sur les sulfures ; cette action est assez intéressante pour qu'il soit utile de l'examiner ici d'une manière générale.

Les expériences de désulfuration par la vapeur d'eau peuvent toutes être faites de la même manière ; le sulfure proposé est placé, préalablement réduit en poudre très-fine, dans un tube de porcelaine traversant horizontalement un four à réverbère ; par l'une des extrémités du tube on fait arriver la vapeur d'eau, à l'autre extrémité est adapté un tube de verre d'un diamètre assez grand pour livrer passage aux produits volatils, formés pendant l'opération. On commence par faire arriver la vapeur dans le tube, pendant un temps assez long pour expulser complètement l'air de l'appareil, puis on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre : on maintient cette température, en continuant le dégagement régulier de la vapeur d'eau, jusqu'à ce que la vapeur ne paraisse plus avoir d'action.

Dans ces conditions, les minerais sulfurés simples, tels que la pyrite de fer, la blende, la galène, etc., sont décomposés avec plus ou moins de facilité : l'action est plus rapide quand les minerais sont réduits en poudre plus fine ; mais, à égalité de finesse, on peut remarquer encore de grandes différences, suivant la nature des sulfures métalliques mis en opération. La pyrite de fer et la

¹ Les observations que nous venons de présenter pour l'eau distillée sont applicables en général à tous les réactifs : les flacons qui les contiennent doivent être maintenus constamment bouchés ; les réactifs doivent être versés préalablement dans un verre et jamais directement dans les liqueurs qui dégagent des gaz ou des vapeurs. Il est, de plus, essentiel de ne pas changer les bouchons des divers flacons du casier.

blende, et même le sulfure d'antimoine, sont attaqués plus rapidement que la galène ; ils exigent un temps moins long pour l'expulsion complète du soufre.

Pour les divers sulfures, les produits formés présentent la plus grande analogie, le métal s'oxyde par l'oxygène de l'eau, le soufre se combine avec l'hydrogène, et se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré ; ce dernier produit est accompagné d'un peu de soufre quand on traite la pyrite de fer, contenant plus de soufre que celle dont la composition répond à l'oxyde magnétique.

Quand on traite par la vapeur d'eau des sulfures dont les métaux forment des oxydes fixes, les oxydes restent dans le tube ; c'est ce qui arrive pour la pyrite, pour la blende et pour la galène ; pour ces minéraux, l'action de la vapeur d'eau peut déterminer le *grillage* complet, et la réaction est de la nature de celles qui pourraient être, dans certains cas, utilisées en métallurgie. Au contraire, avec les sulfures d'antimoine et d'arsenic, il se produit de l'oxyde d'antimoine et de l'acide arsenieux, tous les deux volatils, et entraînés par la vapeur d'eau en excès : ces composés oxydés se trouvent alors mélangés, au moins en partie, avec de l'hydrogène sulfuré ; la réaction inverse prend naissance dans les parties les plus froides du tube : il se reforme des sulfures d'arsenic et d'antimoine, dont l'aspect est identique avec celui des sulfures précipités par la voie humide. Cette seconde réaction est seulement partielle ; en effet, l'hydrogène sulfuré est entraîné hors du tube bien plus rapidement que ne se volatilisent l'acide arsenieux et l'oxyde d'antimoine ; il en résulte que le gaz hydrogène sulfuré ne se trouve pas en présence des oxydes dans la proportion convenable pour reproduire la totalité des sulfures.

Comme les sulfures régénérés occupent un volume considérable, il est utile de remplacer par une allonge le tube de verre, adapté à l'extrémité du tube de porcelaine (pour l'expérience sur les autres minerais. Dans l'allonge, et dans la partie la plus froide du tube, on trouve presque tout l'arsenic et l'antimoine à l'état d'acide arsenieux ou d'oxyde d'antimoine, et de sulfures floconneux jaune ou orangé.

Quand on soumet à l'action de la vapeur d'eau des composés minéraux plus complexes, par exemple du cuivre gris, des arsenio-sulfures de nickel et de cobalt, etc., qui contiennent une proportion de soufre relativement très-faible, la réaction est

moins nette. Dans une première phase de l'opération, il y a bien d'abord oxydation des métaux et dégagement du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, à peu près comme lorsqu'on expérimente un des sulfures simples : mais ensuite, quand tout le soufre a été expulsé, l'action de la vapeur d'eau devient beaucoup plus lente ; les métaux capables de décomposer l'eau au rouge sombre s'oxydent ; une partie de l'arsenic et de l'antimoine se dégage à l'état d'hydrogènes arsenié et antimonié, en même temps que l'excès de vapeur d'eau, et une certaine quantité d'hydrogène libre ; il se produit des composés oxydés fixes qui contiennent de l'arsenic, de l'antimoine et des métaux. L'oxydation ne peut être obtenue complète que si on opère sur un poids très-faible de minerai, en prolongeant l'expérience pendant plusieurs heures ; et, dans ce cas, on n'arrive pas à l'expulsion totale de l'arsenic et de l'antimoine.

Pour le cas des cuivres gris et des minerais analogues, l'action de la vapeur d'eau ne peut donc pas être utilisée en métallurgie pour expulser, en même temps que le soufre, la totalité de l'arsenic et de l'antimoine. Cependant, on peut observer que si la vapeur d'eau ne produit pas le grillage complet de ces minerais complexes, c'est uniquement parce qu'ils ne contiennent pas assez de soufre ; on doit donc pouvoir réussir en ajoutant aux minerais le soufre qui leur manque. En effet, quand on mélange avec les minerais précédents une proportion de pyrite de fer assez grande pour que la décomposition de l'eau puisse produire de l'hydrogène sulfuré, des oxydes métalliques et de l'acide arsenieux, la réaction devient facile et complète, pourvu toutefois que le mélange de la pyrite de fer avec les minerais soit intime. L'arsenic et l'antimoine sont volatilés en totalité à l'état d'acide arsenieux et d'oxyde d'antimoine, qui reproduisent, à l'extrémité du tube ou dans l'allonge, au contact de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau, des sulfures floconneux jaune et orangé.

Quand on opère dans un tube de porcelaine sur quelques grammes de pareils minerais, il faut prolonger pendant quatre ou cinq heures le courant de vapeur d'eau pour expulser en totalité le soufre, l'arsenic et l'antimoine. L'action est en général considérée comme étant trop lente pour être utilisée dans la métallurgie ; le principal inconvénient de cette lenteur des réactions est de rendre le grillage peu économique. Or, dans le traitement

des minerais de cuivre, de nickel et de cobalt, qui renferment beaucoup d'antimoine et d'arsenic, la présence de ces corps introduit des difficultés tellement grandes, que, dans bien des cas, on aurait encore raison de ne pas reculer devant les frais d'une opération dispendieuse.

Les minerais complexes dont il vient d'être question renferment assez souvent une proportion très-notable d'argent ; il est presque toujours impossible de savoir à quel état chimique le métal précieux se trouve dans les minerais, mais il est bien certain qu'après le grillage complet à la vapeur d'eau, il est en entier à l'état métallique, mélangé avec les oxydes ; on le sépare aisément par trituration avec du mercure. C'est là un point très-important à signaler, car la facilité d'extraire l'argent par le mercure peut être, dans plusieurs circonstances, une raison déterminante pour adopter le grillage à la vapeur d'eau.

Une grande difficulté cependant se présente dans la métallurgie, c'est de trouver un moyen pratique de faire agir la vapeur d'eau seule, et non mélangée avec les gaz divers qui sortent des foyers. Dans l'état actuel de la science métallurgique, on serait porté à imiter la disposition des fours adoptés en Belgique pour la réduction des minerais de zinc. Dans les grands réverbères, le travail serait certainement plus économique et plus facile ; mais, dans ces appareils, les minerais seraient soumis en même temps à l'action de la vapeur d'eau et à celle des gaz provenant des foyers. Sans entrer dans la question industrielle, qui ne serait pas à sa place dans un traité d'analyse chimique, il est utile d'indiquer en peu de mots quelle influence ces gaz peuvent avoir sur les réactions qu'on doit chercher à produire. Les foyers des réverbères chauffés à la houille peuvent être disposés de telle manière que les gaz soient presque constamment oxydants, ou presque toujours réductifs ; les flammes des réverbères chauffés au bois sont essentiellement oxydantes. Il n'y a donc, en définitive, que deux cas à considérer : gaz oxydants, gaz réductifs.

Premier cas. — Gaz oxydants. — Les gaz qui sortent du foyer, et qui produisent les flammes au-dessus de la sole, sont mélangés d'un excès d'air dont l'oxygène n'est pas entièrement absorbé, soit par le combustible dans le foyer, soit, sur la sole, par les produits de distillation de ce combustible. Par des jets de vapeur, arrivant à une faible hauteur au-dessus des minerais, on peut

préserver en partie, mais non pas complètement, les minerais du contact des gaz en mouvement. Parmi les gaz divers qui se rendent du foyer au rampant, le seul qui puisse exercer une action énergique, contraire à celle qu'on veut obtenir par la vapeur d'eau, est l'oxygène en excès : sous son influence, et en tous les points de la sole que ne protège pas suffisamment la vapeur d'eau, l'arsenic et l'antimoine passent à l'état d'acides, qui restent en grande partie combinés avec les oxydes métalliques. Le but de l'opération est donc manqué, l'expulsion de l'arsenic et de l'antimoine ne saurait être complète.

Second cas. — Gaz réductifs. — Au contraire, dans les réverbères chauffés à la houille, dans lesquels l'épaisseur du combustible sur la grille est assez grande pour que les flammes ne contiennent presque jamais un excès d'air, il n'est pas aussi nécessaire de protéger les minerais étendus sur la sole, l'action de la vapeur d'eau est peut-être un peu ralentie par le mélange partiel avec des gaz réducteurs ; mais la formation d'une quantité notable d'arséniates et d'antimoniates n'est pas à craindre.

On voit, d'après cette discussion rapide, que l'emploi de la vapeur d'eau en métallurgie, pour le traitement des minerais complexes, n'exclut pas nécessairement les fours à réverbère ; la marche à suivre pour faire passer le réactif de laboratoire dans le domaine de la pratique industrielle est, pour ainsi dire, tracée d'avance ; les essais doivent être tentés dans des réverbères à *foyers profonds*, chauffés à la houille.

2° Eau considérée comme matière à éliminer.

Dans un grand nombre de circonstances, il est nécessaire de dessécher complètement des gaz employés comme réactifs, des filtres ou des précipités, des sels, des minerais, etc. Dans chaque cas particulier, il faut prendre des précautions spéciales, qui seront indiquées dans les chapitres suivants ; dans celui-ci nous présenterons seulement des considérations générales sur les moyens le plus ordinairement employés pour enlever l'eau des réactifs gazeux, et pour sécher les filtres et les précipités.

RÉACTIFS GAZEUX. — Les dispositions adoptées pour la prépa-

ration de l'oxygène et de l'hydrogène, purs et secs, ont été déjà décrites ; elles peuvent servir de guide pour les précautions à prendre dans la dessiccation et dans la purification des autres gaz. On fait passer le réactif gazeux, au sortir de l'appareil dans lequel il est produit, dans une série de tubes et de flacons, contenant des matières propres à retenir l'humidité et tous les corps étrangers, que le gaz peut entraîner d'après son mode de préparation.

Les substances qui peuvent être employées pour retenir l'eau sont en petit nombre ; ce sont : l'acide sulfurique concentré, le chlorure de calcium desséché ou fondu, la potasse ou la soude caustique, en morceaux ou en dissolution concentrée.

Le choix à faire entre ces agents dépend nécessairement de la nature du gaz que l'on veut dessécher ; il est essentiel qu'il ne puisse y avoir aucune action chimique, exercée sur le gaz lui-même par les corps avec lesquels on le met en contact pour le sécher et pour le purifier.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique est ordinairement placé dans un petit flacon à trois tubulures ; mais il sert plutôt à indiquer la rapidité du courant gazeux qu'à enlever réellement l'humidité ; le passage du gaz se fait en bulles trop grosses et trop précipitées, pour que l'acide agisse avec efficacité par son affinité pour l'eau.

Le véritable moyen d'employer l'acide sulfurique comme desséchant énergique est de remplir des tubes en U de pierre ponce calcinée, préalablement bien imprégnée d'acide. Ces tubes ont l'inconvénient d'opposer au passage du gaz une résistance très-grande, et d'obliger, par suite, à monter les appareils de telle manière qu'ils puissent supporter une forte pression intérieure.

*Potasse*¹. — La potasse est employée en morceaux ou en dissolution concentrée. Quand il s'agit d'un gaz assez chargé d'humidité, les morceaux sont toujours placés dans des tubes droits ou dans des tubes en U ; ils doivent être un peu gros et peu serrés, afin que les tubes ne soient pas exposés à se boucher lorsque les fragments, frappés par le gaz humide, commencent à tomber en déliquescence. De là résulte un contact trop peu intime entre le gaz et la potasse ; par conséquent, les tubes à potasse solide ne

¹ Les observations présentées pour la potasse s'appliquent également à la soude. Ces deux alcalis ne sont guère employés que pour l'oxygène et l'hydrogène.

peuvent pas être considérés comme des moyens très-énergiques de dessiccation. On les utilise le plus ordinairement pour achever d'enlever l'eau et l'acide carbonique aux gaz déjà presque complètement secs, car, dans ce cas, il n'y a pas d'inconvénient à se servir de fragments plus petits et à les tasser davantage dans les tubes.

En dissolution concentrée, la potasse peut être employée de deux manières : dans des tubes à boules, analogues à ceux dont on se sert dans les analyses organiques, ou dans des tubes en U, remplis de pierre ponce calcinée imprégnée de la dissolution alcaline.

Dans les tubes à boules, l'action de l'alcali est assez énergique quand le gaz passe lentement et en bulles très-petites ; elle est incomplète quand le courant de gaz est un peu rapide, parce qu'il n'y a pas contact assez intime de toutes les parties du gaz avec la liqueur. Dans les tubes en U, contenant de la pierre ponce calcinée imprégnée de potasse, le contact est nécessairement très-intime et la dessiccation beaucoup plus parfaite ; mais ces tubes présentent une résistance très-grande au courant gazeux, obligent, par conséquent, à avoir une forte pression dans l'appareil producteur. Dans les deux cas, il est à peu près impossible d'avoir une dissolution de potasse assez concentrée pour que le gaz en sorte entièrement desséché ; il est toujours nécessaire de lui faire traverser ensuite un tube contenant de la potasse en morceaux.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium fondu est assez avide d'eau et peut en absorber une assez forte proportion sans tomber en déliquescence ; mais il est moins poreux que le chlorure simplement desséché ; il est, par conséquent, moins propre que ce dernier à enlever l'humidité aux gaz qui sont mis en contact avec lui. On préfère, pour ce motif, le chlorure de calcium desséché. Il est mis ordinairement en fragments assez petits dans des tubes en U, et plus rarement dans des tubes droits. Son action sur les gaz humides est toujours un peu lente, et on ne doit pas compter sur une dessiccation complète, à moins de donner aux tubes une grande longueur, ou, ce qui revient au même, à moins de faire passer le gaz par plusieurs tubes successifs.

Autant que le permet la nature du gaz que l'on veut dessécher, on place le chlorure de calcium après un flacon laveur contenant

de l'acide sulfurique, ou même à la suite d'un tube en U, rempli de ponce sulfurique ou de ponce alcaline : le gaz arrive presque entièrement privé d'humidité sur le chlorure de calcium, dont le rôle n'est plus alors que d'achever la dessiccation. Il ne faudrait jamais faire arriver directement un gaz très-humide dans un tube droit, ou dans un tube en U, contenant du chlorure de calcium, parce que la plus grande partie de l'eau étant arrêtée par les premiers morceaux, ceux-ci ne tarderaient pas à se liquéfier et boucheraient le tube ; on s'exposerait à être obligé d'interrompre l'expérience avant la fin des réactions.

Dans certains cas spéciaux, par exemple dans l'emploi de l'acide chlorhydrique gazeux et sec, le chlorure de calcium est le seul agent de dessiccation dont on puisse se servir ; il faut adopter une disposition un peu différente : le chlorure de calcium doit être placé dans un flacon analogue à ceux qui servent d'aspirateurs à eau, présentant deux tubulures, l'une près du fond, l'autre à la base supérieure. Le gaz arrive par la tubulure inférieure et sort par la tubulure supérieure, après avoir traversé une masse considérable de chlorure de calcium, qui lui enlève complètement son humidité.

Le flacon à deux tubulures est, du reste, plus commode pour tous les gaz que les tubes droits et les tubes en U ; il donne à l'opérateur la certitude d'une dessiccation plus complète.

La chaux et la baryte caustiques ne peuvent être employées pour dessécher les gaz ; pour la baryte, son prix élevé suffirait seul pour motiver son exclusion, quand bien même elle ne présenterait pas le même inconvénient que la chaux, de se déliter, d'augmenter de volume, et de s'échauffer fortement en se combinant avec l'eau.

FILTRES ET PRÉCIPITÉS. — La dessiccation parfaite des filtres, des précipités, de certains minerais, des corps calcinés servant aux dosages, offre presque à chaque instant, dans les analyses, des difficultés très-sérieuses ; il est nécessaire d'insister un peu longuement sur les précautions qui sont indispensables pour obtenir des pesées à peu près exactes.

Lorsque les précipités doivent être pesés sans avoir été séparés des filtres, il faut prendre le poids du papier seul et ensuite celui du filtre et du précipité, afin de pouvoir conclure par différence

ce que pèse le précipité lui-même. Pour ne citer qu'un seul exemple, on doit agir ainsi dans le dosage de l'arsenic et de l'antimoine, obtenus à l'état de sulfures mélangés de soufre en excès; il s'agit d'avoir le poids exact du mélange pour pouvoir ensuite doser le soufre et conclure par différence la proportion de l'arsenic et de l'antimoine. Ces opérations, pesée du filtre seul, pesée du filtre avec le précipité, qui paraissent très-simples au premier abord, sont rendues extrêmement délicates par les propriétés hygrométriques du papier et du précipité lui-même; elles sont rendues plus délicates encore par les matières minérales, en partie solubles dans les acides, que renferme la pâte du papier, et qui sont dissoutes progressivement pendant la filtration.

La série des opérations indispensables, pour qu'on puisse espérer des dosages à peu près exacts, est la suivante : -

La première opération est le lavage du filtre lui-même avec une liqueur acide, dont la composition soit autant que possible celle du liquide à filtrer; il faut ensuite enlever tout l'acide par un lavage prolongé avec de l'eau distillée;

La seconde opération est la dessiccation parfaite du filtre, immédiatement suivie de la pesée. Quand on a le poids exact du papier, ainsi préparé et desséché, on procède à la filtration, au lavage du précipité, puis de nouveau à la dessiccation et à la pesée, en ayant soin de se placer identiquement dans les mêmes circonstances dans lesquelles le papier seul a été pesé. En opérant ainsi, on est à peu près certain que l'augmentation de poids du papier se rapporte assez bien au précipité recueilli.

Il est utile de faire quelques remarques sur les précautions à prendre pour les dessiccations et pour les pesées : elles sont les mêmes pour le papier seul et pour le papier chargé du précipité. La dessiccation peut être faite de deux manières : sous la cloche de la machine pneumatique, en présence de l'acide sulfurique concentré; au contact de l'air, en chauffant au moins jusqu'à 100 degrés.

Machine pneumatique. — Le filtre est placé sous la cloche à côté d'une grande capsule contenant de l'acide sulfurique monohydraté : on fait le vide aussi complet que possible, et on le maintient pendant au moins douze heures; après ce temps on soulève la cloche et on pèse immédiatement le filtre; on le remet ensuite sous la cloche, on fait de nouveau le vide, et

quelques heures après on procède à une nouvelle pesée. Si les deux poids sont identiques, ou s'ils diffèrent entre eux seulement de quelques milligrammes, on peut admettre que la dessiccation est complète et considérer la pesée comme exacte. Si au contraire les deux nombres présentent une différence notable, il faut remettre le filtre sous la cloche, et le maintenir encore pendant plusieurs heures dans le vide. On continue ainsi jusqu'à ce que deux pesées successives accusent le même poids, ou des poids tellement voisins qu'on puisse négliger la différence.

Il est essentiel de peser le filtre très-rapidement et au moment même où il est sorti de la cloche, parce que le papier et les précipités poreux, comme le sont les sulfures d'arsenic et d'antimoine préparés par voie humide, sont extrêmement hygrométriques; ils attirent en quelques minutes une proportion très-notable de l'humidité atmosphérique; on constate facilement leur augmentation de poids progressive en les laissant pendant quatre ou cinq minutes sur le plateau de la balance après la pesée.

Dans une pièce humide, et en opérant avec une balance qui n'est pas renfermée dans une cage contenant de la chaux caustique, il est impossible de prendre le poids exact d'un filtre, et surtout d'un filtre sur lequel a été reçu un précipité poreux et volumineux. Quand on se sert de balances de précision, la difficulté est bien moindre; d'abord parce que ces balances ne peuvent être conservées que dans une pièce très-sèche, et ensuite parce qu'elles sont toujours renfermées dans des cages, dans lesquelles on a soin d'entretenir de la chaux caustique. Il n'y a plus alors qu'une précaution à prendre, c'est d'avoir la machine pneumatique tout près de la balance, et de n'ouvrir la cage de cette dernière que pendant le temps strictement nécessaire pour mettre le filtre sur un des plateaux, et pour faire la pesée.

Dessiccation à 100 degrés. — Dans la plupart des laboratoires industriels les chimistes n'ont pas à leur disposition une machine pneumatique, mais ils ont toujours à leur service un bain de sable ou une étuve; on y maintient sans difficulté à la température de 100 degrés, pendant plusieurs heures consécutives, les filtres seuls ou les filtres contenant des précipités. A cette température le papier perd à peu près entièrement l'eau hygrométrique; je dis à *peu près*, parce qu'il faudrait chauffer au moins à 115 degrés

pour enlever complètement l'eau hygrométrique ; à 100 degrés, il en reste encore un peu dans le papier, mais sa proportion est tellement faible qu'on peut la négliger : d'ailleurs son influence disparaît par suite des deux pesées faites dans les mêmes conditions ; le papier retient dans les deux cas la même quantité d'eau. Il serait facile de dépasser cette température de 100 degrés sur un bain de sable, et surtout dans une étuve à huile, mais pour les précipités analogues aux sulfures d'arsenic et d'antimoine mélangés de soufre, il n'est pas permis de chauffer plus fortement.

La dessiccation du papier seul est assez rapide, mais celle des précipités volumineux exige beaucoup de temps, parce que la chaleur ne pénètre que très-lentement et avec peine jusqu'au centre des matières ; elle est toujours plus rapide et plus certaine dans une étuve que sur un bain de sable.

Les pesées du filtre présentent des difficultés bien plus grandes que dans le cas où l'on emploie la machine pneumatique ; on se trouve placé entre deux causes d'inexactitude. Si on met le filtre encore chaud sur le plateau de la balance, l'air échauffé au contact prend un mouvement ascensionnel, dont la rapidité et la durée sont variables avec la masse de chaleur contenue dans le filtre : ce mouvement de l'air influe très-inégalement sur les pesées, quand le papier est seul et quand il contient plusieurs grammes de matières : il en résulte que l'on attribue un poids trop faible au précipité proposé. Lorsque, au contraire, on attend que le filtre soit à peu près froid pour le mettre sur le plateau, et si le refroidissement se fait au contact de l'air, le papier et le précipité attirent une certaine quantité d'humidité ; la proportion d'eau absorbée est variable avec l'état hygrométrique de la pièce dans laquelle on opère, elle est d'autant plus grande qu'il faut plus de temps pour le refroidissement ; il y a donc dans ce cas une erreur dans la pesée, on trouve pour le précipité un poids trop fort. Il est possible de diminuer beaucoup, et de rendre presque négligeable, la proportion d'humidité absorbée pendant le refroidissement, en plaçant le filtre, retiré du bain de sable ou de l'étuve, sous une cloche contenant de l'air parfaitement desséché par de l'acide sulfurique ou par de la chaux ; on ne le porte à la balance qu'au moment où il est assez froid pour être pesé. Cette précaution est indispensable quand on veut avoir avec

quelque exactitude le poids d'un précipité reçu sur un filtre pesé.

Il faut, du reste, comme dans le cas de la machine pneumatique, opérer le plus rapidement possible les pesées du papier seul et du filtre avec le précipité, ou mieux encore se servir d'une balance de précision, renfermée dans une cage contenant de l'air à peu près sec.

Des précautions analogues sont indispensables, en général, quand on pèse des minerais, des combustibles, des corps calcinés ou non calcinés, etc... Avant de procéder à une pesée, il faut bien se rendre compte de la faculté hygrométrique du corps proposé, et ne négliger aucune des précautions nécessaires, d'abord pour lui enlever toute l'eau hygrométrique, soit par l'emploi de la machine pneumatique, soit en le chauffant sur un bain de sable ou dans une étuve, et ensuite pour ne pas la lui laisser absorber de nouveau avant et pendant la pesée.

Nous reviendrons fréquemment sur ce sujet dans les chapitres suivants; nous signalerons les corps les plus hygrométriques, ceux qui exigent le plus de soins dans les analyses.

3° Dosage de l'eau.

Le dosage de l'eau se présente dans bien des conditions différentes, et très-fréquemment il est nécessaire de déterminer à quel état l'eau se trouve dans les substances minérales proposées. La marche à suivre dans les divers cas particuliers sera exposée et discutée longuement dans les chapitres suivants; mais nous pouvons dès à présent indiquer, d'une manière générale, les méthodes employées pour doser l'eau dans les bases, dans les acides, dans les sels et dans les minerais.

DOSAGE DE L'EAU DANS LES MINERAIS. — Un grand nombre de minerais contiennent de l'eau, simplement hygrométrique, ou bien combinée avec des oxydes métalliques ou avec des composés plus ou moins complexes.

Eau hygrométrique. — L'eau hygrométrique est ordinairement déterminée avec une approximation suffisante, soit par la dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique, soit par l'exposition à la température de 100 degrés, sur un bain de sable

ou dans une étuve. Les précautions à prendre ont été indiquées précédemment, il serait superflu de revenir sur ce sujet ; mais dans le cas spécial des minerais imprégnés de matières bitumineuses on rencontre des difficultés particulières qu'il est utile de signaler. La perte de poids éprouvée dans le vide indique à peu près la proportion d'eau hygrométrique, parce qu'à la température ordinaire, et même dans le vide, la substance organique ne se décompose pas et ne perd pas sensiblement de son poids par volatilisation. Il n'en est pas de même quand on dessèche le minéral proposé en le maintenant pendant un temps très-long à la température de 100 degrés ; la matière organique ne résiste pas complètement à ce degré de chaleur, le minéral perd de plus en plus de son poids à mesure qu'on prolonge l'opération : il est par suite presque impossible de savoir à quel moment précis on doit interrompre la dessiccation, et prendre la perte de poids comme représentant approximativement l'eau hygrométrique.

Eau combinée. — La détermination de l'eau combinée est quelquefois très-simple, quelquefois au contraire très-compiquée. Elle est très-simple quand le minéral contient seulement des hydrates facilement décomposables par la chaleur, et quand en même temps les oxydes, ou plus généralement les composés qui restent après l'expulsion de l'eau, ne sont pas susceptibles de perdre ou de fixer d'autres corps par le fait de la calcination ; on peut citer comme exemples les minerais de fer hydratés à gangue de quartz ou d'argile. Pour ces minerais, comme pour les minéraux analogues, une forte calcination, dans une atmosphère non réductrice, expulse la totalité de l'eau, combinée ou hygrométrique, et comme cette dernière est déterminée dans une expérience séparée, on a très-exactement, en comparant les résultats des deux opérations, la proportion d'eau combinée.

La calcination est faite ordinairement dans un creuset de platine (bien entendu dans le cas où ce métal n'est pas attaqué par les oxydes anhydres, produits par la calcination), ou plus rarement dans un creuset de porcelaine, pesé d'avance. Le creuset de platine ou de porcelaine est placé dans un creuset de terre réfractaire, et chauffé dans un fourneau de calcination ; on a soin d'espacer les charbons de telle manière que l'air arrivant par la grille, appelé par un cône plus ou moins élevé, puisse circuler

facilement dans tout le fourneau, et en particulier autour du creuset; avec cette disposition très-simple on peut être certain que les gaz qui pénètrent dans le creuset ne sont pas réductifs. On chauffe assez fort et assez longtemps pour que toute l'eau soit expulsée, puis on laisse refroidir et on pèse la matière calcinée, en prenant les précautions convenables pour que la matière ne puisse pas absorber d'humidité, pendant le refroidissement et pendant la pesée.

Les difficultés sont au contraire très-grandes, quelquefois même insurmontables, quand il s'agit de doser l'eau de combinaison dans une substance minérale un peu complexe, par exemple dans celles qui renferment : des carbonates décomposables par la chaleur; des oxydes capables de décomposer l'eau ou l'acide carbonique; des composés partiellement volatilisables à une température élevée, comme les chlorurés et les fluorures, les sulfates, etc.; ou bien des sulfures, des sulfo-arseniures ou des sulfo-antimoniures; ou bien encore des matières organiques.

Le cas le plus simple est celui des minerais renfermant des carbonates entièrement décomposables par la chaleur, des oxydes métalliques, et des corps tels que le quartz ou l'argile, n'éprouvant aucun changement de poids par une longue calcination dans une atmosphère oxydante. Dans ce cas on procède, comme dans le cas précédent, par une calcination dans un creuset de platine ou de porcelaine. La perte de poids comprend à la fois l'eau et l'acide carbonique; dans une opération séparée, on dose l'acide carbonique; on détermine l'eau combinée en retranchant de la perte de poids donnée par la calcination : d'abord l'eau hygrométrique indiquée par simple dessiccation, ensuite l'acide carbonique dosé séparément. Les erreurs commises dans ces deux opérations se reportent sur l'eau de combinaison, dont la détermination est par suite un peu incertaine.

Pour doser directement l'eau, il faut adopter une disposition d'appareil analogue à celle des analyses organiques. La substance proposée, préalablement bien desséchée et pesée, est placée dans une nacelle, en platine ou en porcelaine, dans un tube disposé horizontalement dans un four à reverbère. Par l'une des extrémités du tube on fait arriver un courant d'air parfaitement desséché, complètement privé d'acide carbonique. Les gaz et la vapeur d'eau, sortant par l'autre extrémité, passent successivement à

travers des tubes contenant du chlorure de calcium et de la potasse caustique ; le mouvement du gaz est régularisé à l'aide d'un flacon aspirateur. Le tube de porcelaine est chauffé au degré nécessaire à l'expulsion complète de l'eau ; quand on pense avoir atteint ce résultat, on arrête le courant gazeux, on démonte l'appareil et on pèse les tubes à chlorure de calcium, qui doivent avoir été tarés immédiatement avant l'expérience ; leur augmentation de poids donne l'eau. On pourrait même peser les tubes à potasse, avant et après l'opération, et obtenir en même temps, par leur augmentation de poids, le dosage de l'acide carbonique.

Dans les cas où ce mode de dosage de l'eau est applicable, on peut se demander s'il donne des résultats réellement plus exacts que la détermination par différence. Il est bien difficile de dessécher parfaitement le tube de porcelaine et d'éviter que les bouchons, en s'échauffant pendant l'expérience, ne laissent dégager une certaine quantité d'eau. Ces deux causes d'erreurs ont plus ou moins d'importance, suivant l'habileté de l'opérateur, et le chimiste est toujours exposé à porter au tableau de l'analyse plus d'eau que n'en contient la matière qui lui est soumise.

On peut conclure de là qu'il est généralement peu utile d'adopter cet appareil, même dans les analyses scientifiques, à moins que le minéral proposé ne contienne des protoxydes capables de décomposer l'eau ou l'acide carbonique. Dans ce cas, en effet, la perte éprouvée par calcination ne se rapporterait pas à l'eau et à l'acide carbonique, expulsés par la chaleur, mais bien à la différence entre la vapeur d'eau et les gaz expulsés, et l'oxygène absorbé par la suroxydation des protoxydes. Lorsque, au contraire, on fait la calcination dans un tube traversé par un courant d'air sec, en recueillant l'eau et l'acide carbonique sur du chlorure de calcium et sur de la potasse, on obtient des résultats à peu près exacts, les protoxydes étant suroxydés par l'oxygène du courant d'air.

Quand on cherche à déterminer l'eau dans les minéraux qui renferment des fluorures, des chlorures ou d'autres composés analogues, on ne peut pas, en général, obtenir des résultats exacts, soit par la calcination dans un creuset fermé, soit par la calcination dans un tube de porcelaine, en retenant l'eau par du chlorure de calcium. Il y a toujours perte de chlore et de fluor, qui se dégagent sous divers états de combinaison, et qui sont retenus,

au moins en grande partie, par le chlorure de calcium ; l'augmentation de poids de ce dernier, et la perte de poids de la matière proposée, ne se rapportent donc pas seulement à l'eau absorbée ou expulsée. On n'a plus, comme dans le cas précédemment considéré des minéraux contenant des carbonates complètement décomposables par la chaleur, la ressource de doser le fluor, le chlore, etc., et de corriger par le calcul les résultats donnés par la calcination. Il ne se volatilise, en effet, qu'une partie du fluor, du chlore, etc. ; la proportion volatilisée, ainsi que l'état chimique des composés produits, sont variables avec la composition de la matière proposée, avec la température, et avec la durée de la calcination. Il est quelquefois possible de limiter la perte des corps autres que l'eau, en recourant à des artifices particuliers qui seront exposés plus tard, et par suite d'obtenir pour l'eau combinée des résultats approchés, en calcinant dans un creuset de platine ou de porcelaine. C'est toujours dans ce sens qu'il faut chercher les méthodes les plus convenables pour chaque cas spécial ; mais, parmi les procédés proposés jusqu'à présent, aucun n'atteint parfaitement le but, et les nombres obtenus pour la détermination de l'eau sont un peu incertains.

Les difficultés sont encore plus grandes quand il s'agit de minéraux complexes renfermant des composés du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, etc. La plupart de ces minéraux perdent une certaine quantité de soufre, d'arsenic, etc., même quand on les calcine dans une atmosphère parfaitement neutre. La calcination dans un creuset de porcelaine, ou dans un tube traversé par un courant d'air, détermine une oxydation partielle ou complète ; les produits de la calcination décomposent le chlorure de calcium ou tout au moins se déposent en partie dans le tube qui renferme cet agent. Il est donc en général impossible de tirer aucune conclusion approximative de la perte de poids de la matière proposée, et de l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium. Il faut se borner pour ces minéraux à un essai qualitatif, et démontrer la présence de l'eau en chauffant le minéral dans un tube de verre un peu long, fermé par l'un des bouts, et préalablement bien desséché ; on voit les vapeurs d'eau se condenser en gouttelettes sur les parois froides du tube. Quand on a l'habitude de cette expérience, on peut, en opérant sur des poids déterminés, se faire une idée assez nette de la proportion d'eau contenue dans

la substance proposée. Il n'est permis, dans aucun cas, de traduire cette appréciation par des chiffres, mais on peut arriver à reconnaître, entre deux minerais analogues, quel est celui qui renferme le plus d'eau.

DÉTERMINATION DE L'EAU DANS LES ACIDES. — Il est fréquemment nécessaire de déterminer l'eau combinée avec un acide ou la proportion réelle d'un acide en dissolution dans l'eau ; la même méthode peut s'appliquer à peu près dans tous les cas, et donne pour la plupart des résultats assez exacts.

Oxacides. — Pour déterminer la quantité réelle d'acide contenue dans un certain poids d'un oxacide hydraté, ou d'une dissolution de l'acide dans l'eau, on opère ordinairement ainsi qu'il suit : on ajoute à l'acide ou à la dissolution un poids connu d'une base puissante, capable de former avec l'acide un sel anhydre, parfaitement stable à la température à laquelle on doit l'exposer pour l'obtenir tout à fait exempt d'eau, hygrométrique ou combinée. La seule base puissante qui puisse être employée commodément dans ce but est l'oxyde de plomb : il peut être obtenu très-pur et pesé très-exactement ; il forme avec les divers oxacides des sels anhydres, susceptibles d'être desséchés sans décomposition ; l'excès d'oxyde de plomb employé n'a pas une tendance notable à se combiner avec l'acide carbonique, toutes les fois au moins qu'il est permis, en raison de la nature de l'acide, d'effectuer la dessiccation au rouge sombre ou à une température plus élevée.

Après l'oxyde de plomb, la base la moins incommode est la baryte ; mais il est bien plus difficile de l'obtenir pure et de la peser avec exactitude ; de plus, l'affinité de la baryte pour l'acide carbonique étant encore très-vive au-dessus du rouge sombre, l'excès de baryte employée attire l'acide carbonique pendant la dessiccation, et produit du carbonate qui complique beaucoup l'opération.

Il suffit de décrire la marche de l'expérience quand on se sert de l'oxyde de plomb ; on en conclura facilement quelles seraient les modifications nécessaires, dans le cas où l'on serait obligé de recourir à une autre base forte, par exemple à la baryte ou à la chaux. Dans un creuset de porcelaine, exactement pesé ou taré, on met un certain poids P de l'acide ou de la liqueur acide ; on a soin d'étendre d'eau dans le cas où l'on suppose que l'acide est

concentré ; puis on ajoute un poids P' de litharge bien pure, porphyrisée avec soin ; ce poids P' doit être pris assez fort pour être très-certainement en excès relativement à la quantité présumée d'acide réel. On peut, sans inconvénient, prendre la quantité d'oxyde de plomb deux fois plus grande que celle strictement nécessaire pour former un sel neutre avec le poids P de l'acide, en supposant que ce dernier soit au maximum de concentration. On laisse la base et l'acide en digestion, à froid, pendant un temps assez long ; mais au sujet de la durée de la digestion, il est impossible de donner des indications générales ; le but qu'on cherche à atteindre, en laissant la combinaison saline s'effectuer à froid, est de ne pas s'exposer à volatiliser un peu d'acide en chauffant avant qu'il soit entièrement combiné avec l'oxyde de plomb. Il suffit, en général, de douze heures, ou de vingt-quatre heures au plus, quand on a pris la précaution, déjà indiquée, d'étendre l'acide d'un peu d'eau avant de mettre la litharge dans le creuset¹.

Quand on croit être certain de la combinaison de tout l'acide avec la base, on chauffe progressivement pour volatiliser l'eau, et on porte la matière desséchée à une température plus ou moins élevée, suivant la nature de l'acide, et suivant la stabilité des sels qu'il produit. Cette calcination est quelquefois la partie la plus délicate de l'opération, par exemple, quand il s'agit de l'acide azotique, parce qu'il faut expulser la totalité de l'eau sans décomposer le sel de plomb. Il reste dans le creuset le sel formé et l'oxyde de plomb en excès ; on pèse après refroidissement ; l'augmentation de poids du creuset est égale au poids P' de l'oxyde de plomb employé, plus le poids cherché de l'acide réel contenu dans le poids P , mis en opération. On obtient donc le poids de l'acide réel en retranchant de l'augmentation du poids du creuset le poids P' de litharge.

On commettrait de graves erreurs en appliquant cette méthode sans se rendre compte des précautions minutieuses qui sont nécessaires, des réactions qui ont lieu et de celles qui pourraient se produire ; il nous paraît utile d'insister un peu sur ce sujet très-important.

Après avoir pesé aussi exactement que possible l'acide hydraté

¹ Il ne faut pas oublier que la litharge, c'est-à-dire l'oxyde de plomb fondu, exige, même après porphyrisation parfaite, beaucoup de temps pour saturer les acides.

ou en dissolution plus ou moins étendue, on fait entrer l'acide en combinaison stable avec l'oxyde de plomb, employé en excès et en poids connu : on chasse l'eau par la chaleur et l'on détermine l'acide lui-même par l'augmentation de poids de l'oxyde de plomb, la tare du creuset étant retranchée de la dernière pesée. Le résultat obtenu n'est exact que sous les conditions suivantes :

1° Le poids P' de l'oxyde de plomb doit être rigoureux, et, par conséquent, il faut se servir de litharge pure et récemment fondue, porphyrisée au moment même de l'emploi ; sans ces précautions, l'oxyde de plomb pourrait contenir un peu d'eau hygrométrique, le plomb ne serait peut-être pas en entier à l'état de protoxyde, on attribuerait à l'acide le poids de l'eau et celui de l'oxygène en excès.

2° La combinaison de l'acide avec l'oxyde de plomb doit se faire à froid, pour les motifs précédemment exposés ; cette combinaison exige un certain temps, même pour les acides énergiques ; elle ne saurait être complète pour des acides faibles, par exemple pour l'acide borique. Pour les acides qui peuvent se combiner à froid avec l'oxyde de plomb fondu, il est nécessaire de faire varier, suivant l'énergie de l'acide, la durée de la digestion.

3° Pendant l'évaporation et la calcination, qui ont pour but l'expulsion complète de l'eau, il faut conduire assez lentement l'opération pour ne pas avoir à craindre des pertes de matière solide, par entraînement ou par projections. La dessiccation complète est toujours très-difficile à obtenir quand le sel de plomb formé est décomposable par la chaleur : toutes les fois que la nature de l'acide le permet, il faut chauffer au point de fondre les matières, on est ainsi bien plus certain de l'expulsion de l'eau, et de l'état chimique de l'oxyde métallique en excès.

4° Avant de prendre le poids ou la tare du creuset, on doit avoir soin de le chauffer jusqu'au rouge ; bien que la porcelaine ne puisse pas être considérée comme notablement hygrométrique, un creuset neuf perd toujours quelques centigrammes de son poids par calcination ; sans la précaution indiquée, la perte de poids subie par le creuset lui-même, dans les opérations, serait comptée comme de l'acide.

Acides faibles. — La détermination de l'eau, dans les acides trop faibles pour pouvoir se combiner à froid avec la litharge

porphyrisée, exige des procédés spéciaux ; la méthode le plus ordinairement employée est le dosage de l'acide, précipité à l'état de combinaison insoluble et stable. L'acide borique seul fait exception, parce qu'il ne forme pas de sel complètement insoluble : on ne peut lui appliquer que le procédé général par l'oxyde de plomb, mais en le modifiant en raison du peu d'énergie de l'acide. La modification nécessaire pour l'acide borique peut s'appliquer à d'autres acides : elle présente un certain degré de généralité, et sa description offre, sous ce rapport, un certain intérêt.

L'acide borique en dissolution ne peut se combiner aisément avec la litharge ; mais il entre facilement en combinaison avec l'oxyde de plomb hydraté, desséché à une température inférieure à 50 degrés. Il faut donc, pour appliquer le procédé général à l'acide borique, remplacer la litharge par l'oxyde de plomb hydraté ; la seule difficulté spéciale est alors de savoir quelle quantité d'oxyde de plomb anhydre se trouve dans l'hydrate employé. On opère de la manière suivante :

On prépare de l'hydrate de plomb en précipitant une dissolution étendue d'azotate de plomb par l'ammoniaque ; le précipité, bien lavé par décantation, est reçu sur un filtre, puis séché à la température ordinaire, soit à l'aide de la machine pneumatique, soit simplement sous une cloche, à côté d'une capsule contenant de la chaux caustique : une fraction du précipité est chauffée jusqu'à fusion dans un creuset de porcelaine taré ; l'augmentation de poids du creuset fait connaître la proportion de litharge à laquelle répond un poids déterminé de l'hydrate desséché.

D'un autre côté, et en même temps, on place dans un autre creuset de porcelaine, pesé ou taré avec exactitude : un poids P de l'acide borique proposé ; de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'acide ; un poids P' de l'hydrate de plomb, en grand excès par rapport à l'acide borique. On laisse digérer à froid pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps avec une spatule ; on évapore ensuite lentement l'eau, puis on chauffe la matière desséchée jusqu'au rouge sombre, sans chercher à produire la fusion de l'oxyde de plomb en excès. On pèse après refroidissement complet. Du poids obtenu on déduit l'acide borique en retranchant la tare du creuset, et le poids d'oxyde de plomb anhydre qui répond au poids P' d'hydrate employé.

L'opération diffère donc très-peu de la méthode générale, et si elle ne donne pas des résultats tout à fait exacts, il faut l'attribuer seulement aux propriétés de l'acide borique ; il est impossible de prévenir complètement son entraînement par la vapeur d'eau et sa volatilisation, même en employant un très-grand excès d'oxyde de plomb.

Hydracides. — Les combinaisons hydrogénées du soufre, du sélénium, et du tellure, n'étant pas employées comme acides dans les opérations analytiques, il n'est besoin de considérer maintenant que les acides formés par l'hydrogène avec le chlore, le brome, l'iode et le fluor.

On a quelquefois besoin de déterminer la quantité réelle d'acide existant dans une dissolution plus ou moins concentrée ; pour les hydracides formés par le chlore, le brome et l'iode, le procédé le plus simple et le plus exact est le dosage au moyen de l'azotate d'argent. Pour l'acide fluorhydrique, on peut employer une méthode analogue, la précipitation du fluor par un sel de chaux ; mais ce mode de dosage du fluor présente des difficultés assez grandes, et l'on peut obtenir plus rapidement et même plus exactement le résultat désiré, en appliquant la méthode générale, exposée précédemment. L'opération est conduite, comme nous l'avons indiqué pour l'acide borique, en employant l'hydrate de plomb desséché ; on pourrait même se servir de litharge bien porphyrisée. L'interprétation des résultats demande quelques explications. L'action de l'hydracide sur l'oxyde de plomb produit du fluorure de plomb ; l'évaporation à sec et la calcination expulsent, avec l'eau contenue dans la liqueur acide proposée, l'eau qui a été formée par la réaction de l'hydracide sur l'oxyde métallique. L'augmentation du poids de l'oxyde de plomb, donnée par les pesées, ne représente pas le poids cherché de l'acide fluorhydrique, mais elle permet de le calculer.

Représentons : par α cette augmentation de poids ; par X le poids cherché de l'hydracide ; par H, O, F les équivalents de l'hydrogène, de l'oxygène, du fluor ; par P' le poids réel de l'oxyde de plomb employé ; par f , h , o , les quantités de fluor et d'hydrogène de l'acide proposé, et d'oxygène de l'oxyde de plomb transformé en fluorure.

L'augmentation de poids α est égale à $f - o$; $\alpha = f - o$.

La quantité cherchée $X = f + h$.

On peut ensuite poser les deux relations $\frac{o}{O} = \frac{h}{H}$; $\frac{fl}{Fl} = \frac{h}{H}$, qui expriment les proportions dans lesquelles l'oxygène, l'hydrogène et le fluor interviennent dans la formation de l'eau et du fluorure de plomb.

En résolvant ces équations, on tire pour la valeur de X :

$$X = \alpha \frac{Fl + H}{Fl - O} = \alpha.1,83.$$

Le dosage du fluor lui-même est donné par la relation :

$$fl = \alpha \frac{Fl}{Fl - O} = \alpha.1,736.$$

On voit d'après cela que la détermination de l'acide fluorhydrique par cette méthode générale, fondée sur l'emploi de l'oxyde de plomb, est moins exacte que lorsqu'il s'agit des oxacides. Les erreurs des pesées, les pertes faites dans l'évaporation et dans la calcination, qui influent sur le plus ou moins d'exactitude du nombre α , ont pour coefficient l'unité quand on opère sur un oxacide ; elles sont multipliées par 1.83 dans le cas de l'hydracide.

DÉTERMINATION DE L'EAU DANS LES BASES. — On a très-souvent occasion de déterminer l'eau combinée avec un oxyde métallique, mais les méthodes à suivre sont très-différentes pour les divers oxydes ; il est impossible d'indiquer un procédé général analogue à celui qui est employé pour les acides.

La détermination de l'eau, soit hygrométrique, soit de combinaison, que contient un oxyde métallique, ne présente aucune difficulté sérieuse quand l'oxyde est indécomposable par la chaleur, et quand il n'a aucune tendance à absorber l'oxygène, ou l'acide carbonique, pendant une calcination prolongée au contact de l'air, à une température assez élevée pour lui enlever l'eau. Dans ce cas très-simple, on arrive à déterminer l'eau hygrométrique et l'eau combinée par deux opérations successives : dans la première, on évalue la perte de poids subie par dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique, ou bien sur un bain de sable ou dans une étuve, chauffés à 100 degrés ; dans la seconde, on soumet l'oxyde proposé à une calcination plus ou moins

énergique, suivant sa nature ; en retranchant de la perte de poids pendant la calcination celle qui est accusée par la dessiccation, on obtient la proportion d'eau combinée.

Cette méthode n'est pas applicable à un certain nombre d'oxydes ; à ceux qui ne perdent pas du tout ou ne perdent pas facilement l'eau combinée par l'action de la chaleur seule, les alcalis, la baryte et la strontiane ; aux protoxydes qui perdent bien toute leur eau par calcination, mais qui se suroxydent ou peuvent absorber l'acide carbonique de l'air ; à ceux enfin qui abandonnent en même temps à une température élevée l'eau et tout ou partie de leur oxygène. Pour ces derniers, il est même quelquefois difficile d'évaluer l'eau hygrométrique par dessiccation ; quant à l'eau de combinaison, on ne peut la calculer que par différence, en dosant l'oxyde lui-même.

Pour tous les oxydes qui forment avec l'acide sulfurique des sulfates neutres, anhydres, et stables à une température supérieure à celle à laquelle l'acide sulfurique libre est complètement volatilisé, c'est-à-dire à une température plus élevée que le rouge sombre, on peut déterminer l'eau combinée en opérant à peu près comme pour les acides. Dans un creuset de platine ou de porcelaine, taré d'avance, on met un certain poids de l'oxyde proposé, puis de l'acide sulfurique en petit excès, c'est-à-dire en quantité plus que suffisante pour former du sulfate neutre avec l'oxyde mis en expérience. On laisse digérer à froid pendant tout le temps nécessaire à la combinaison de la totalité de la base avec l'acide ; puis on évapore lentement jusqu'à sec et on calcine au-dessus du rouge sombre, en ayant soin de conduire avec de grands ménagements l'expulsion de l'acide sulfurique en excès, de manière à éviter toute perte par projection. On pèse le creuset dès qu'il est suffisamment refroidi, son augmentation de poids se rapporte au sulfate neutre formé par l'oxyde proposé : la formule connue du sel neutre permet de calculer le poids de l'oxyde ; l'eau combinée se trouve ainsi déterminée par différence.

La méthode précédente est applicable, à la rigueur, aux alcalis, mais elle est peu commode à cause de la difficulté qu'on éprouve à obtenir des sulfates alcalins rigoureusement neutres. Dans le cas spécial des alcalis, il est préférable de remplacer l'acide sulfurique par la silice. Il faut se servir de silice parfaitement pure, préparée par voie humide ; le quartz, même porphyrisé,

ne se combine pas assez facilement avec les alcalis pour pouvoir être employé. L'opération est conduite de la manière suivante :

On met dans un grand creuset de porcelaine, pesé ou taré : un certain poids de l'alcali hydraté ; assez d'eau pour dissoudre l'alcali ; un poids connu de silice pure, préparée par voie humide ; ce poids doit être au moins quintuple de celui de l'alcali. Avec une spatule en porcelaine, dont la tare est comprise dans celle du creuset, on agite la silice dans la liqueur, et on la maintient presque constamment en suspension pendant plusieurs heures. On chauffe ensuite progressivement jusqu'au rouge vif ; on pèse après refroidissement : l'augmentation de poids du creuset donne la somme des poids de la silice employée, et de l'alcali anhydre mis en opération ; le poids de la silice étant connu, on peut en déduire celui de l'alcali, et par différence la proportion d'eau.

Les nombres obtenus sont à peu près exacts :

1° Quand on a pu peser exactement la silice ;

2° Quand il a été possible de combiner tout l'alcali avec la silice à une température inférieure à celle à laquelle l'alcali, s'il était encore libre, serait partiellement entraîné par la vaporisation de l'eau.

Il est difficile de remplir complètement ces deux conditions : la seconde exclut l'emploi du quartz porphyrisé et force à se servir de silice préparée par voie humide ; ce corps ne s'obtient pas facilement pur, et, de plus, il est tellement hygrométrique, qu'on n'est jamais bien certain d'avoir son poids exact. L'opérateur n'a pour garantie des résultats obtenus que son habileté personnelle, non-seulement pour les pesées, pour l'évaporation et pour la calcination, mais encore et surtout pour la préparation de la silice.

DÉTERMINATION DE L'EAU DANS LES SELS. — Plusieurs sels qui existent dans la nature et la plupart de ceux qui sont livrés par les fabriques de produits chimiques, ou qui sont préparés dans les laboratoires, contiennent de l'eau sous trois états différents : de l'eau hygrométrique ou interposée entre les lamelles des cristaux ; de l'eau de cristallisation ; de l'eau combinée.

Dans les recherches scientifiques sur la composition des sels, il serait indispensable de pouvoir doser l'eau sous ces trois états. Il est presque toujours difficile, quelquefois même impossible, d'arriver au résultat désiré. Les méthodes à employer sont extrê-

mement variables ; il ne peut y avoir place, dans le présent chapitre, que pour un très-petit nombre d'observations.

Eau hygrométrique. — Pour déterminer l'eau hygrométrique, il est nécessaire de pulvériser le sel proposé : sans cette précaution on ne pourrait pas être certain d'expulser l'eau interposée entre les lamelles des cristaux, en les maintenant même pendant très-longtemps sous la cloche de la machine pneumatique ; et, d'un autre côté, on s'exposerait à des pertes par décrépitation en opérant la dessiccation à la température de 100 degrés, sur un bain de sable ou dans une étuve. Nous ajouterons que, même pour le sel pulvérisé, il est en général bien préférable de se servir de la machine pneumatique pour enlever l'eau hygrométrique ; on a moins à craindre d'expulser, en même temps qu'elle, une partie de l'eau de cristallisation.

Il faut prendre pour la pesée du sel desséché les précautions indiquées précédemment pour les minéraux, et ne considérer la dessiccation comme parfaite que quand deux pesées successives, faites à plusieurs heures d'intervalle, accusent le même poids.

Plusieurs sels contenant de l'eau de cristallisation la retiennent avec si peu d'énergie, qu'on peut craindre d'en enlever une partie par la dessiccation dans le vide : à cet égard, on n'a qu'une seule vérification de l'exactitude de la dessiccation, c'est l'observation au microscope du sel desséché : les petits grains doivent présenter encore la forme cristalline nettement accusée ; quand cette apparence n'est pas nette, on peut craindre qu'une partie de l'eau de cristallisation ait été expulsée : mais c'est là seulement un doute ; il faut l'éclaircir en recommençant plusieurs fois la dessiccation sur le même sel, de moins en moins pulvérisé, jusqu'à ce qu'on arrive :

A obtenir un nombre constant pour la perte par dessiccation ;

A reconnaître au microscope la forme cristalline pour tous les grains de la matière desséchée.

Eau de cristallisation. — On ne peut ordinairement déterminer la proportion d'eau de cristallisation, contenue dans un sel, que par la dessiccation à une température supérieure à 100 degrés. Là encore on se trouve placé entre deux écueils : si on chauffe un peu trop, on enlève au sel proposé une partie de l'eau de combinaison ; si on chauffe trop peu, on n'est pas certain d'expulser toute l'eau de cristallisation. Il faut presque dans tous les cas de

longues séries d'expériences, dont le but est de reconnaître à quelle température précise il faut opérer pour chasser seulement l'eau de cristallisation. La marche la plus rationnelle de ces tâtonnements est la suivante :

On chauffe successivement le sel pulvérisé, placé dans une capsule sur un bain de sable, sur un bain d'huile, ou même sur un bain métallique, à des températures de plus en plus élevées, en s'arrêtant chaque fois lorsque la perte de poids devient stationnaire. Après la pesée, on met le sel en présence de l'eau, et on observe tous les caractères que présente sa dissolution : on cherche à reconnaître si le sel se dissout purement et simplement, ou bien si la dissolution est précédée ou accompagnée de la combinaison avec l'eau. Ces caractères sont peu tranchés, et dans la plupart des cas ils exigent des études assez longues et des observations multipliées. On ne peut cependant déterminer avec certitude la proportion d'eau de cristallisation qu'après avoir constaté la température à laquelle l'eau de cristallisation est certainement expulsée, et à laquelle le sel hydraté persiste encore avec toutes ses propriétés.

Dans ces expériences il faut, bien entendu, tenir compte de l'eau hygrométrique et de l'eau interposée; on retranche leur proportion de la perte de poids constatée dans la dessiccation, qui est faite à une température plus ou moins élevée, et dans laquelle on ne laisse dans le sel que l'eau de combinaison.

Eau de combinaison. — On détermine presque toujours par différence l'eau de combinaison, en dosant la totalité de l'eau contenue dans le sel proposé, et en retranchant du nombre obtenu les proportions d'eau hygrométrique et d'eau de cristallisation, évaluées par des expériences distinctes.

Quand le sel lui-même est stable, inaltérable et fixe à la température à laquelle la totalité de l'eau peut être expulsée, on prend la perte de poids éprouvée par calcination comme représentant l'eau contenue. Mais dans bien des cas la calcination ne peut conduire à aucun résultat exact, même quand on prend la précaution d'opérer dans un tube de porcelaine, et de recueillir l'eau volatilisée dans un tube à chlorure de calcium, pesé d'avance. Il faut alors doser séparément l'acide et la base, et calculer l'eau totale, pour en déduire ensuite, et de nouveau par différence, l'eau de combinaison.

Les erreurs commises dans toutes les opérations sont ainsi reportées sur la détermination de l'eau combinée, et, dans la plupart des cas, on ne peut obtenir pour cette dernière qu'une approximation douteuse ; il est nécessaire de multiplier les expériences et de prendre la moyenne d'un grand nombre de résultats, dans l'espérance d'arriver à la compensation des erreurs dont chacun d'eux est affecté. Quelquefois même, pour des sels très-altérables, il faut faire la discussion rationnelle des résultats et des erreurs probables, afin d'établir les formules chimiques qui doivent représenter la composition des sels proposés. Les nombres calculés d'après ces formules présentent, assez souvent, un degré de probabilité plus grand que ceux donnés par les expériences elles-mêmes.

Les difficultés qui viennent d'être indiquées rapidement ne se présentent que pour les sels qui contiennent l'eau sous les trois états ; on obtient bien plus aisément des résultats exacts pour les sels dépourvus d'eau de cristallisation, et surtout pour les sels anhydres, qui ne renferment que de l'eau interposée.

§ 3. — Dosage de l'hydrogène dans les matières organiques.

Dans les analyses des matières organiques on dose dans la même opération l'hydrogène et le carbone ; il faut donc indiquer en même temps pour ces deux corps la méthode suivie, et les précautions nécessaires à l'exactitude des dosages.

L'exposé de la méthode généralement adoptée pour les analyses organiques est le suivant :

On place la matière proposée, parfaitement desséchée, dans des circonstances telles qu'elle puisse être oxydée progressivement et complètement ; on opère dans un appareil qui permette de recueillir sans perte les produits de cette oxydation. L'hydrogène et le carbone passent à l'état d'eau et d'acide carbonique, qui sont reçus dans des tubes, pesés avant l'expérience, et contenant du chlorure de calcium et de la potasse. L'augmentation de poids de ces tubes donne l'eau et l'acide carbonique produits ; ces nombres servent à calculer les proportions de l'hydrogène et

du carbone, d'après les formules bien connues de l'eau et de l'acide carbonique.

Disposition de l'appareil. — Quand la matière proposée ne renferme pas d'azote, on peut employer l'appareil représenté figure 2, pl. I; le dosage de l'hydrogène et du carbone dans les substances azotées exige une modification très-simple, qui sera indiquée bientôt. L'appareil comprend cinq tubes principaux : AA', B, B', C, C', de formes et de dimensions différentes, réunis par des petits tubes de verre, et par des bouts de tubes en caoutchouc.

AA' est le tube à combustion; il est en verre vert, peu fusible, et de plus entouré d'un ruban métallique, ordinairement en laiton, qui permet de le chauffer, sans le casser, avec des charbons ou avec le gaz, et qui le maintient quand il approche du point de fusion. La disposition des *grilles à analyses organiques* est trop connue pour qu'il soit nécessaire de les décrire.

Le tube à combustion est fermé par un bout; il renferme diverses matières, qui sont placées dans l'ordre suivant, de A vers A' :

A l'extrémité fermée, et sur une longueur de 0^m,08 environ, du chlorate de potasse bien desséché et parfaitement pur;

De l'oxyde noir de cuivre, mélange d'oxyde préparé par voie humide, et de tournure de cuivre fortement oxydée par grillage; il occupe dans le tube une longueur de 0^m,04 à 0^m,05;

1 gramme de la substance organique proposée, mélangée aussi intimement que possible avec 20 grammes au moins d'oxyde noir de cuivre, parfaitement pur et sec, préparé par voie humide;

De l'oxyde noir de cuivre, identique avec celui qui est placé à côté du chlorate de potasse, remplissant le tube sur une longueur de 0^m,20.

Dans le cas spécial des matières azotées, il faut placer, au delà de l'oxyde de cuivre, de la tournure de cuivre métallique, sur une longueur de 0^m,10 à 0^m,15. C'est là la seule différence que présente l'appareil destiné au dosage de l'hydrogène et du carbone, pour les substances organiques qui renferment de l'azote.

B, B' sont deux tubes contenant du chlorure de calcium, et destinés à recueillir l'eau produite par la combustion; ils doivent être assez petits pour que l'opérateur puisse les peser aisément

avec les balances de précision, qui se trouvent dans la plupart des laboratoires ; quand on peut disposer d'une balance capable de peser au milligramme des poids un peu considérables, il est inutile d'employer deux tubes ; on les remplace par un seul tube en U, de dimensions plus grandes.

C est un tube à cinq boules, nommé *tube de Liebig*, contenant une dissolution concentrée de potasse caustique. Il sert à retenir l'acide carbonique, et en même temps à indiquer la rapidité avec laquelle a lieu la combustion de la matière organique.

C' est un petit tube droit, horizontal, contenant de la potasse solide en morceaux ; il sert à retenir l'acide carbonique que n'aurait pas absorbé le tube C, dans le cas d'une combustion trop rapide, et la petite quantité d'eau entraînée du tube C par les gaz non absorbables par la potasse. Ce tube est indispensable, même quand l'opérateur est certain de conduire la combustion avec la lenteur convenable, parce qu'une dissolution alcaline, si concentrée qu'elle soit, traversée pendant un temps assez long par des gaz secs, laisse toujours entraîner une petite quantité d'eau.

L'appareil se termine par un tube de petit diamètre, présentant à la sortie du gaz un orifice assez étroit pour que l'air extérieur, chargé de vapeur d'eau, et contenant de l'acide carbonique, ne puisse pas pénétrer jusqu'au tube à potasse.

Opération. — Avant d'insister sur les précautions qui doivent être prises pour que l'expérience puisse donner des résultats à peu près exacts, il nous paraît utile d'indiquer de quelle manière l'opération est conduite ; il sera ensuite bien plus facile de comprendre l'importance de précautions minutieuses.

L'appareil étant monté, on chauffe le chlorate de potasse, placé à l'extrémité du tube à combustion, de manière à dégager de l'oxygène pendant plusieurs minutes. Ce gaz sec chasse l'air et l'humidité de l'appareil ; quand on pense avoir atteint ce premier résultat, et quand on s'est assuré que les bouchons et les tubes de caoutchouc ne laissent pas perdre de gaz, on sépare les tubes à chlorure de calcium et à potasse, on les pèse avec soin et on remonte l'appareil.

On peut alors procéder à l'analyse proprement dite : on chauffe peu à peu, jusqu'au rouge sombre, la partie du tube à combustion qui renferme le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre ; puis

on avance progressivement le feu sous la partie du tube qui contient la matière organique. On règle l'élévation de la température de manière que les gaz traversent bulle à bulle la dissolution de potasse, contenue dans le tube à boules. Quand toute la matière organique paraît décomposée, on chauffe le chlorate de potasse et on fait dégager de l'oxygène pendant quelques minutes. Ce gaz sec balaye l'appareil et force l'eau et l'acide carbonique, produits par la combustion, et qui restent encore dans le tube A A', ou dans les tubes intermédiaires, à venir en contact avec le chlorure de calcium et avec la potasse.

Dès que l'expérience est terminée, on pèse les tubes B, B', C, C'; leur augmentation de poids représente l'eau et l'acide carbonique absorbés, et permet de calculer l'hydrogène et le carbone contenus dans la matière proposée.

Précautions à prendre. — Pour que l'expérience ainsi conduite puisse donner des résultats exacts, il faut : que la combustion de la matière organique soit complète ; que les gaz passant à travers les tubes à chlorure de calcium, et à potasse, ne contiennent en eau et en acide carbonique que les produits de la combustion ; et enfin, que ces deux produits soient entièrement absorbés par les matières employées pour les retenir.

La première condition, combustion complète de la substance organique, exige le mélange parfaitement intime de cette substance avec l'oxyde de cuivre ; de plus, ce dernier, devant seul fournir l'oxygène, doit être en excès assez grand pour que l'oxydation de l'hydrogène et du carbone se fasse avec facilité. Le mélange intime est facile à obtenir quand la substance organique est solide, et susceptible d'être pulvérisée au contact de l'air ; il exige, au contraire, des précautions spéciales dans un grand nombre de cas particuliers. Il n'y a pas de motifs pour insister ici sur ces précautions, parce que les matières minérales auxquelles l'analyse organique est applicable sont toutes solides, et facilement pulvérisables ; pour elles, la proportion d'oxyde de cuivre, indiquée précédemment, suffit presque toujours pour déterminer l'oxydation complète, excepté cependant dans le cas des combustibles minéraux, qui seront considérés séparément.

La seconde condition est toujours très-difficile à remplir : pour être certain de faire passer dans les tubes, à chlorure de calcium et à potasse, seulement l'eau et l'acide carbonique qui ont été

produits par la combustion, il est nécessaire que toutes les parties de l'appareil aient été parfaitement desséchées avant l'expérience ; il faut en outre que toutes les matières introduites dans le tube à combustion soient également tout à fait sèches, et enfin, que le bouchon, fermant le tube AA', ne soit pas chauffé assez fortement pour laisser distiller une certaine quantité d'eau pendant l'opération.

La dessiccation parfaite des tubes de verre ne s'obtient que difficilement, parce que le verre est très-hygrométrique ; il faut chauffer les tubes à une température voisine de 100 degrés, en y faisant passer pendant un temps assez long un courant d'air, lui-même bien sec ; de plus, il faut se servir des tubes au moment même où on vient de les sécher ; si on les laisse exposés au contact de l'air humide, même pendant un temps assez court, le verre attire une notable proportion d'humidité.

Il est encore plus difficile d'enlever toute l'eau hygrométrique aux matières diverses introduites dans le tube à combustion ; la plupart des substances organiques commencent à se décomposer à une température peu élevée, voisine de celle à laquelle il faudrait les exposer pour chasser certainement toute l'eau hygrométrique ; on ne peut pas toujours être certain de leur dessiccation parfaite, lorsqu'on cherche à l'obtenir à l'aide de la chaleur. L'emploi de la machine pneumatique laisse, en général, moins d'incertitudes, et doit être préféré dans tous les laboratoires qui sont pourvus de cet appareil. La matière organique, pesée sèche, doit être immédiatement mélangée avec l'oxyde de cuivre et mise dans le tube.

L'oxyde de cuivre, préparé par voie humide en précipitant une dissolution de cuivre par la potasse, retient toujours un peu d'alcali, même quand les lavages à l'eau bouillante ont été prolongés pendant plusieurs jours ; il est, soit par lui-même, soit par l'alcali qu'il retient, extrêmement hygrométrique, et ne peut être convenablement desséché qu'à une température supérieure à 100 degrés. Lorsqu'on le laisse refroidir au contact de l'air il absorbe très-rapidement l'humidité ; il faut donc l'employer quand il est encore très-chaud, ou le faire refroidir sous une cloche contenant de l'air parfaitement sec. Il est bon d'observer que le mélange de la matière organique avec l'oxyde de cuivre encore très-chaud n'est pas toujours possible : il ne doit être fait que dans le cas où la ma-

tière proposée n'est pas décomposable à la température de 100 degrés. Avec les matières organiques trop facilement décomposables, il faut se servir d'oxyde de cuivre froid, refroidi à l'abri du contact de l'air humide.

La tournure de cuivre oxydée par grillage est très-peu hygrométrique, et, pour ce motif, serait d'un emploi plus commode que l'oxyde préparé par voie humide ; mais elle ne peut pas remplacer ce dernier dans le mélange avec la matière organique, parce qu'il est impossible de l'obtenir en poudre suffisamment fine, et surtout parce que son action oxydante n'est pas à beaucoup près aussi énergique.

Le mélange de tournure de cuivre grillée et d'oxyde de cuivre préparé par voie humide, placé dans le tube AA' au-delà de la matière proposée, est destiné à compléter la combustion. Il a pour fonction d'oxyder le carbone et l'hydrogène que pourraient contenir les produits gazeux, provenant de la décomposition de la matière organique, dans le cas où l'oxyde de cuivre mélangé avec cette dernière ne suffirait pas pour l'oxydation. Il doit, par conséquent : 1° être très-oxydant ; 2° ne laisser aux produits gazeux qu'un passage assez difficile, afin que toutes les parties des gaz viennent en contact intime avec l'oxyde de cuivre. D'après cela, on ne peut employer seulement la tournure de cuivre grillée ; elle ne serait pas un oxydant assez énergique et laisserait aux gaz un passage trop facile ; on ne peut pas non plus se servir seulement d'oxyde de cuivre préparé par voie humide, parce qu'il boucherait complètement le tube. Le mélange de ces deux corps est indispensable ; il doit être desséché avec le même soin que l'oxyde de cuivre employé comme oxydant direct de la substance organique.

Le même mélange des deux oxydes de cuivre, placé de l'autre côté de la matière soumise à l'analyse, ne sert qu'à séparer cette dernière du chlorate de potasse. Il permet de chauffer le chlorate, pour produire de l'oxygène au commencement de l'expérience, sans déterminer de décomposition partielle de la matière organique ; malgré cette destination, mécanique pour ainsi dire, il n'en est pas moins essentiel que ce mélange des deux oxydes soit parfaitement sec quand on l'introduit dans le tube.

Le cuivre métallique (employé seulement dans le cas des matières azotées) et le chlorate de potasse peuvent être desséchés

assez facilement ; le cuivre métallique est destiné à décomposer les combinaisons oxygénées de l'azote, qui pourraient se produire par l'action de l'oxyde de cuivre, et qui, absorbées par le chlorure de calcium ou par la potasse, introduiraient des erreurs dans les dosages du carbone et de l'hydrogène. Quant au chlorate de potasse, il sert à produire de l'oxygène au commencement et à la fin de l'opération ; au commencement, le dégagement d'oxygène est nécessaire pour chasser la petite quantité d'humidité que les matières ont pu absorber pendant les mélanges, et pendant le chargement du tube à combustion ; à la fin, le courant d'oxygène est plus indispensable encore pour forcer la vapeur d'eau et l'acide carbonique ; restés dans l'appareil, à passer par les tubes posés, qui doivent les recueillir.

On voit, d'après ces explications un peu brèves, que le dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques est, en général, une opération rapide et en apparence très-simple ; on peut en même temps se faire une idée des difficultés de l'application, et des précautions minutieuses qui sont indispensables à l'exactitude des dosages.

COMBUSTIBLES MINÉRAUX. — Dans l'examen des combustibles minéraux les difficultés sont encore plus grandes que pour les matières organiques proprement dites ; la combustion complète exige un oxydant plus énergique que l'oxyde de cuivre, et l'appareil précédemment indiqué doit être un peu modifié. Il faut suppléer à l'insuffisance de l'oxyde de cuivre en faisant traverser le tube à combustion, pendant toute la durée de l'opération, par un courant d'oxygène pur et parfaitement sec. Le chlorate de potasse, placé en A dans l'appareil ordinaire, ne pourrait pas produire la quantité de gaz nécessaire, il faut le remplacer par un courant continu d'oxygène, sortant d'un gazomètre à eau. Le tube à combustion est ouvert à ses deux extrémités (voir pl. I, fig. 3). Il contient, de A en A' : de l'oxyde de cuivre, sur une longueur de 0^m,10 environ ; le mélange de 2 grammes de combustible avec 20 grammes d'oxyde de cuivre ; de l'oxyde de cuivre, occupant dans le tube une longueur d'au moins 0^m,20. Ces matières doivent être desséchées, et ensuite introduites dans le tube avec les mêmes précautions que dans les analyses organiques ordinaires.

A l'extrémité A on adapte la partie de l'appareil qui est destinée à produire le courant d'oxygène pur et sec ; elle comprend :

Un grand gazomètre à eau rempli d'oxygène ;

Un petit flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique concentré ;

Deux grands tubes en U, renfermant, le premier de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique ; le second de la potasse en petits fragments.

A l'autre extrémité A' du tube à combustion sont placés :

Les tubes pesés à chlorure de calcium et à potasse, destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique produits dans l'opération ;

Et, enfin, un petit tube à potasse solide, non pesé, et un flacon aspirateur destiné à régulariser et à faciliter le mouvement du gaz ; le dernier tube à potasse solide empêche la vapeur d'eau du flacon aspirateur de remonter le courant gazeux, et d'atteindre les tubes pesés.

Opération. — L'appareil étant monté, on fait passer pendant huit ou dix minutes un courant d'oxygène ; on vérifie que les bouchons et les tubes en caoutchouc ferment hermétiquement ; on pèse ensuite les tubes B, B', C, C'. On les remet en place, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge le tube à combustion de A' vers A. On a soin de faire marcher la combustion assez lentement pour que les gaz traversent bulle à bulle la dissolution de potasse, contenue dans le tube C. Quand on pense que tout le combustible est brûlé, ce qui n'exige pas moins de deux heures, on fait encore passer l'oxygène pendant quelques minutes, puis on pèse les tubes B, B', C, C'. Leur augmentation de poids donne l'eau et l'acide carbonique ; elle permet de calculer l'hydrogène et le carbone contenus dans les deux grammes du combustible sur lequel on a opéré.

CHAPITRE III

CARBONE. C=75.

Le carbone à l'état de pureté parfaite est extrêmement rare dans la nature ; on le trouve au contraire en très-grande abondance combiné avec des proportions variables d'oxygène, d'hydrogène et d'azote, ou mélangé d'une manière plus ou moins intime avec des substances organiques bitumineuses, avec des matières terreuses ou métalliques. On prépare artificiellement, dans les laboratoires ou dans l'industrie, des *charbons*, les uns à très-peu près purs, les autres mélangés de matières terreuses, qui par la combustion produisent les cendres.

Combiné avec l'oxygène, avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, avec des oxydes métalliques, etc., le carbone se présente presque à chaque instant aux chimistes sous les états les plus divers, dans les gaz, dans les eaux minérales, dans les minerais, dans les matières organiques et dans un grand nombre de produits industriels.

Affinités et combinaisons du carbone. — L'affinité la plus grande du carbone est pour l'oxygène ; les deux corps se combinent directement avec dégagement de chaleur et production de lumière ; la combustion du carbone, et celle des diverses espèces de charbons exigent une élévation de température d'autant plus grande que la cohésion du charbon est plus forte. Ainsi, le noir de fumée, qui est du carbone très-divisé, prend feu et brûle avec la plus grande facilité ; le charbon de bois, même quand il renferme extrêmement peu de cendres, ne s'enflamme qu'au rouge, et sa combustion ne peut se continuer activement que si elle est excitée par un courant d'air ; le coke et l'anhracite, beaucoup plus compactes que le charbon de bois, s'enflamment bien plus difficilement, et ne peuvent continuer à brûler que sous l'influence d'un courant d'air très-énergique ; le diamant, qui est du carbone à peu près pur, ne brûle bien complètement que

chauffé au rouge dans une atmosphère d'oxygène. Malgré ces différences, faciles à comprendre du reste, l'action chimique entre le carbone et l'oxygène est toujours la même ; le produit de la combustion vive, en présence d'un excès d'air ou d'oxygène, est dans tous les cas de l'acide carbonique : l'oxyde de carbone n'est produit que dans les combustions lentes de matières organiques un peu humides, ou bien dans les appareils métallurgiques où, dans certains cas, l'acide carbonique, décomposé par le combustible porté à une température très-élevée, est échangé en oxyde de carbone.

Les combinaisons du carbone et de l'oxygène sont très-nombreuses, mais nous étudierons seulement celles qui appartiennent à l'analyse minérale, l'*oxyde de carbone*, l'*acide oxalique* et l'*acide carbonique*.

Le carbone ne se combine facilement avec l'hydrogène que quand l'un des deux corps se trouve à l'état naissant ; dans la décomposition des matières organiques par la chaleur, et par la fermentation, on obtient, ou du moins on peut obtenir, un très-grand nombre de composés différents, qui contiennent exclusivement, ou principalement, du carbone et de l'hydrogène. On est bien loin de connaître exactement dans quelles conditions peuvent se produire en abondance ceux de ces composés dont les applications industrielles seraient les plus nombreuses. Il reste encore à faire d'énormes progrès dans l'étude pratique de la distillation, et de la fermentation, des matières organiques en général, et surtout de celles qui sont riches en carbone et en hydrogène. Cette étude ne présente aucune relation avec l'analyse minérale, et pour ce motif nous laisserons de côté tout ce qui se rattache à la distillation des matières organiques. Parmi les combinaisons du carbone et de l'hydrogène des deux gaz qu'on trouve assez fréquemment dans les mines de houille, les hydrogènes *proto* et *bicarbonés* sont les seuls que nous devons considérer dans cet ouvrage.

Le carbone se combine facilement avec l'azote, mais seulement dans des conditions spéciales sur lesquelles on n'est pas entièrement fixé ; ainsi la formation des cyanures métalliques, étudiée déjà par plusieurs chimistes, n'est pas encore expliquée avec une clarté suffisante.

La combinaison du carbone et du soufre se fait directement, à l'aide de la chaleur ; le produit, le sulfure de carbone, se pré-

pare actuellement dans l'industrie à des prix modérés, et en masses considérables.

On peut obtenir par des procédés détournés plusieurs combinaisons du carbone avec le chlore, mais ces composés ne se présentent jamais dans les analyses.

On n'a pas jusqu'ici démontré nettement pour le carbone la faculté de se combiner avec les autres métalloïdes.

Le carbone paraît avoir de l'affinité pour plusieurs métaux, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le cuivre, etc., et modifier beaucoup leurs propriétés industrielles, même quand il n'entre qu'en proportion extrêmement faible dans les composés métalliques. Il y a généralement de grandes différences entre les propriétés d'un métal pur et celles que présente le même métal, dans lequel l'analyse indique de faibles quantités de carbone; on a peu étudié jusqu'ici la nature des modifications introduites dans les propriétés des métaux par la présence du carbone, et il reste là encore un vaste champ aux recherches scientifiques.

Un chapitre spécial sera consacré à l'analyse des gaz; tout ce qui est relatif à l'oxyde de carbone et aux hydrogènes carbonés y trouvera naturellement sa place; nous ne nous occuperons maintenant que de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, et de l'examen des combustibles végétaux et minéraux.

§ 1. — Combinaisons du carbone avec l'oxygène.

ACIDE OXALIQUE.

L'acide oxalique est ordinairement livré par les fabricants de produits chimiques sous forme de cristaux contenant trois équivalents d'eau pour un équivalent d'acide réel; leur composition est représentée par la formule $C^2O^3 + 3HO$. On admet que deux des trois équivalents d'eau sont de cristallisation, et que le troisième est de l'eau combinée. La formule précédente représente 787^{gr},50 d'acide oxalique cristallisé; les cristaux contiennent :

Acide oxalique réel.....	57,120,	
Eau combinée.....	14,293	} 42,880
Eau de cristallisation.....	28,587	
	<hr/>	
	100,000	

L'acide oxalique réel renferme :

Carbone.....	33,33
Oxygène.....	66,67
	<hr/>
	100,00

Il est extrêmement rare que l'acide oxalique livré comme pur le soit réellement, et ne laisse pas un résidu appréciable quand on le décompose par la chaleur ; il renferme presque toujours une petite quantité de silice, d'alcalis, et même de la magnésie. Il est possible de le purifier en partie par des cristallisations successives ; mais, dans le cas même où on ne prend que les premiers cristaux produits dans chacune des cristallisations, on n'arrive jamais à la pureté absolue. Ce mode de purification est évidemment très-défectueux, puisqu'il ne donne un produit relativement pur qu'à la condition de perdre une fraction notable de l'acide acheté.

Il faut toujours craindre le défaut de pureté de l'acide oxalique quand on l'emploie comme réactif pour certaines précipitations, par exemple pour celle de l'oxyde de *cérium*, et s'assurer au préalable de la proportion du résidu fixe qu'il laisse par calcination.

Caractères de l'acide oxalique. — L'acide oxalique est, en présence de l'eau et à des températures peu élevées, un acide très-énergique, capable de déplacer l'acide azotique dans certaines conditions ; il se décompose avec facilité sous l'influence de la chaleur, en donnant principalement de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Cependant cette décomposition n'est pas aussi simple que l'indiquerait la formule qui représente sa composition ; l'acide se comporte comme la plupart des matières organiques ; chauffé progressivement, il abandonne de l'eau, puis il se *charbonne* au moins partiellement, avant de se dédoubler en oxyde de carbone et en acide carbonique. L'acide oxalique se décompose encore plus facilement quand il est mis en présence d'un corps très-avide d'eau, de l'acide sulfurique concentré, de l'acide phosphorique anhydre, etc. — Les principaux produits de sa décomposition sont encore l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Enfin, l'acide oxalique se transforme rapidement en acide carbonique sous l'influence de l'oxygène naissant : il agit comme réductif énergique sur les sels des oxydes métalliques les

plus instables. Ainsi, à une température inférieure à 100 degrés, un mélange d'acide sulfurique moyennement concentré et de peroxyde, de manganèse transforme complètement, et en peu de temps, l'acide oxalique en acide carbonique; le chlorure d'or, en dissolution chlorhydrique concentrée et peu acide, produit les mêmes transformations.

L'acide oxalique forme, avec les bases, plusieurs séries de sels; les plus importantes sont les sels neutres qui peuvent être représentés généralement par la formule $C^2 O^3 + RO$. Ce sont les seuls qui se présentent habituellement dans les analyses minérales.

Caractères des oxalates neutres.—Tous les oxalates sont décomposés par la chaleur; ils donnent des produits très-différents suivant la nature de la base combinée avec l'acide oxalique. Ceux des alcalis et des terres alcalines, chauffés *au contact de l'air*, se transforment complètement en carbonates, excepté cependant pour la magnésie, dont le carbonate est trop peu stable, et pour la chaux, qui commence à se séparer de l'acide carbonique à une température peu supérieure au rouge sombre. Pour ces deux dernières bases les produits fixes de la décomposition des oxalates sont la magnésie ou la chaux caustiques, ou bien un mélange des terres et de leurs carbonates, suivant la température à laquelle on fait la calcination. Dans ces décompositions, l'acide oxalique se comporte encore comme matière organique; les oxalates noircissent toujours, en se charbonnant plus ou moins, à la première impression de la chaleur; le produit fixe de la calcination n'est *blanc* que si la calcination est faite au contact de l'air; si on néglige cette précaution, le produit obtenu est mélangé d'un peu de *charbon*.

Quand on calcine des oxalates, dont les bases sont irréductibles, ou difficiles à réduire par l'oxyde de carbone, comme l'alumine, la glucine, l'oxyde de cérium, etc., l'acide oxalique est expulsé à une température plus ou moins élevée; il se décompose en laissant un peu de charbon mélangé avec l'oxyde, quand on n'opère pas la calcination sous le moufle, ou du moins au contact de l'air.

Les oxalates des oxydes métalliques facilement réductibles, chauffés un peu fortement dans un creuset fermé, se décomposent avec réduction totale ou partielle de l'oxyde. Quand la calcination est faite dans une capsule et sous le moufle, il n'y a

plus réduction de l'oxyde métallique, le grand excès d'air empêchant alors l'action de l'oxyde de carbone et du charbon. Il faut observer cependant que si on chauffe sous le moufle un poids un peu considérable d'oxalate, de telle sorte que la matière occupe dans la capsule une épaisseur un peu grande, l'air, agissant seulement à la surface, ne saurait préserver l'oxyde de la réduction jusqu'au fond de la capsule.

Les oxalates alcalins et plusieurs oxalates métalliques sont solubles dans l'eau ; les oxalates de chaux, de baryte, de strontiane et un grand nombre de ceux formés par les oxydes métalliques sont insolubles.

Presque tous les oxalates insolubles dans l'eau se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans les acides étendus, sans qu'il y ait décomposition de l'acide oxalique. L'acide sulfurique concentré, employé en excès suffisant et à une douce chaleur, les décompose tous avec effervescence, c'est-à-dire avec dégagement d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, provenant de la destruction de l'acide oxalique.

Les oxalates insolubles dans l'eau sont presque tous un peu solubles dans les dissolutions salines, principalement dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux ; ces solubilités n'ont pas encore été convenablement étudiées, mais il faut toujours se tenir en garde contre elles dans les analyses. L'oxalate de chaux est celui de tous les oxalates insolubles dans l'eau qui se présente le plus fréquemment, soit pour le dosage de l'acide oxalique, soit principalement pour le dosage de la chaux. Il est très-peu soluble dans la plupart des dissolutions alcalines ou ammoniacales un peu étendues ; il se dissout, au contraire, en partie dans plusieurs dissolutions métalliques qui contiennent des bases formant avec l'acide oxalique des sels solubles ; il est presque insoluble dans les acides oxalique et acétique très-étendus ; il se dissout avec rapidité dans les acides chlorhydrique et azotique, même en présence d'une grande quantité d'eau.

Dans les dissolutions métalliques renfermant seulement des bases qui forment des oxalates solubles, l'acide oxalique se comporte presque toujours comme matière organique, et trouble partiellement les réactions ordinaires de la chimie minérale. Ainsi, par exemple, en présence de l'acide oxalique, on n'est jamais certain de précipiter complètement par l'ammoniaque l'a-

lumine et le peroxyde de fer. En indiquant, dans les chapitres consacrés aux métaux, les caractères les plus utiles de leurs dissolutions, nous insisterons sur l'influence des matières organiques en général, et ces observations seront applicables, presque sans exception, à l'acide oxalique.

Caractères distinctifs.— Les propriétés qui viennent d'être rappelées pour les oxalates permettent de constater la présence de l'acide dans une dissolution ou dans un sel insoluble dans l'eau.

Dans une dissolution *neutre* ou ne contenant, comme acide libre, qu'une faible proportion d'acide acétique, les sels neutres de chaux donnent un précipité blanc, restant longtemps en suspension. Il n'est pas indispensable de s'assurer, au préalable, que la dissolution proposée ne renferme aucune base et aucun acide, qui puissent former avec ce sel de chaux employé un précipité blanc, car dans le précipité formé on doit toujours s'assurer de la présence de l'oxalate par les caractères suivants :

L'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique très-étendu;

Il se dissout facilement et sans effervescence dans l'acide azotique étendu ;

Il fait une vive effervescence quand on le traite par l'acide sulfurique concentré, en chauffant doucement, ou même sans chauffer quand on verse l'acide sulfurique sur le précipité encore humide ; dans ce dernier cas, la combinaison de l'acide avec l'eau produit assez de chaleur pour que l'acide oxalique soit décomposé par l'acide sulfurique.

Quand la dissolution proposée renferme plusieurs sels, l'application des caractères précédents exige une certaine réflexion, mais on pourra toujours constater la présence ou l'absence de l'acide oxalique, en suivant la marche indiquée : précipitation par un sel de chaux ; traitement du précipité par l'acide acétique très-faible ; essai de la partie insoluble dans l'acide acétique, d'abord par l'acide azotique étendu, ensuite par l'acide sulfurique concentré.

Les mêmes caractères peuvent servir pour les sels insolubles dans l'eau ; on les traite successivement par l'acide acétique, par l'acide azotique et par l'acide sulfurique ; la matière proposée contient un oxalate quand, après le traitement par l'acide acétique, elle ne fait pas d'effervescence par l'acide azotique, et en fait une très-vive par l'acide sulfurique concentré.

DOSAGE DE L'ACIDE OXALIQUE. — Le dosage de l'acide oxalique présente ordinairement de grandes difficultés ; il doit être fait par des méthodes très-différentes, suivant la nature des bases combinées avec l'acide oxalique, ou bien existant dans les dissolutions qui renferment l'acide. Nous allons considérer successivement les cas les plus importants.

PREMIÈRE MÉTHODE. — Supposons d'abord qu'on ait à doser l'acide oxalique dans une liqueur contenant seulement cet acide, ou bien des alcalis, de l'ammoniaque et des acides azotique ou chlorhydrique. On commence par s'assurer de l'état de la liqueur proposée : si elle est acide, on la sature par l'ammoniaque, en ayant soin de mettre le moindre excès possible de ce réactif ; si elle renferme des alcalis fixes ou des carbonates, on l'acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, puis on sature par l'ammoniaque, ajoutée en très-faible excès.

Dans la liqueur un peu ammoniacale, on verse du chlorure de calcium tant qu'il se forme un précipité ; on chauffe pendant plusieurs heures à une température de 75 à 80 degrés, jusqu'à ce que l'ammoniaque en excès ait été chassée. On laisse ensuite refroidir, et on maintient la fiole en repos jusqu'à ce que le précipité soit parfaitement rassemblé. On décante la liqueur claire, on la remplace par de l'eau distillée, on fait chauffer de nouveau, et, quand l'oxalate de chaux est parfaitement rassemblé, on procède à une seconde décantation. Il faut continuer ce mode de lavage à trois ou même à quatre reprises, dans le cas où la liqueur proposée est très-chargée de sels ; une seule décantation suffit pour les liqueurs très-étendues ou contenant peu de sels fixes.

On reçoit ensuite le précipité sur un filtre, on achève le lavage à l'eau chaude ; on fait sécher le filtre à une température voisine de 100°. Le poids de l'oxalate de chaux ne peut pas servir au dosage exact de l'acide oxalique, parce que le sel est trop hygrométrique ; il ne saurait être complètement privé d'eau à la température que peut supporter le papier sans se décomposer ; il faut doser la chaux et calculer d'après son poids l'acide oxalique qui lui est combiné. Le dosage de la chaux peut être fait en pesant le carbonate de chaux, ou la chaux elle-même à l'état caustique. Le carbonate de chaux étant facilement décomposable par la chaleur,

la pesée de la terre alcaline à l'état de carbonate donne des résultats peu certains, il vaut mieux peser la chaux à l'état caustique. On opère de la manière suivante :

L'oxalate de chaux est séparé du filtre ; le papier est brûlé à part, dans une capsule de platine, et sous le moufle ; l'oxalate est mis ensuite dans la capsule et chauffé progressivement jusqu'au rouge très-vif, température à laquelle il faut le laisser exposé pendant au moins un quart d'heure. Pendant les premiers moments de la calcination, l'oxalate se décompose et se transforme en grande partie en carbonate ; ce dernier perd peu à peu son acide, à mesure que la température devient plus élevée.

La capsule, retirée du moufle, est refroidie sous une cloche contenant de l'air préalablement privé d'eau et d'acide carbonique, précaution indispensable, parce que la chaux absorberait rapidement de l'eau et de l'acide carbonique pendant le refroidissement au contact de l'air. La capsule contenant la chaux est pesée dès qu'elle est tout à fait froide ; le poids de la capsule elle-même doit être déterminé avant ou après l'expérience ; l'augmentation de poids est la chaux caustique, provenant de la décomposition de l'oxalate de chaux.

Avant de calculer l'acide oxalique, il est nécessaire de vérifier que la chaux pesée est bien complètement à l'état caustique ; à cet effet, on l'éteint avec de l'eau dans la capsule même ; on attend que l'hydratation soit terminée et la capsule refroidie ; puis on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, en observant si l'acide détermine une effervescence. Quand il ne s'en produit pas, on peut admettre que le dosage de la chaux est exact ; mais dans le cas contraire, on est prévenu que la pesée qu'on vient de faire se rapporte à un mélange de chaux et de carbonate de chaux ; il faut rectifier le dosage en transformant la chaux en sulfate de chaux. On ajoute dans la capsule la quantité d'acide sulfurique qu'on estime nécessaire pour cette transformation ; puis on évapore très-lentement jusqu'à sec, en élevant à la fin la température au-dessus du rouge sombre, afin d'expulser certainement toute l'eau, et l'acide employé en excès. On pèse de nouveau la capsule, ce qui donne le poids du sulfate de chaux, et on calcule le poids de la chaux.

Pour déterminer ensuite l'acide oxalique, on prend pour point de départ la composition de l'oxalate de chaux, $C^2O^3 + CaO$; 351^{er},90

de chaux répondent à 450 grammes d'acide oxalique anhydre. En désignant par p le poids de chaux dosée dans le précipité d'oxalate de chaux, le poids x d'acide oxalique anhydre existant dans la liqueur proposée est représenté par :

$$x = p. 1,28.$$

Discussion du procédé. — Cette méthode de détermination de l'acide oxalique ne peut donner des résultats à peu près exacts que sous les conditions suivantes :

1° Le précipité formé dans la liqueur contient tout l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux ; 2° il ne renferme pas de chaux à d'autre état que celui d'oxalate ; 3° le dosage de la chaux contenue dans le précipité est fait avec une grande exactitude.

La précipitation de l'acide oxalique peut être obtenue assez facilement complète : pour cela il faut avoir soin d'étendre la liqueur proposée avant de verser le sel de chaux, et de ne pas employer un trop grand excès de ce dernier. L'oxalate de chaux peut être considéré comme nettement insoluble dans une dissolution légèrement ammoniacale, et ne renfermant, relativement à son volume, que très-peu de sels alcalins ou de chlorure de calcium. Le précipité se rassemble très-lentement, et passe en grande partie à travers les pores du papier quand on cherche à le filtrer trop tôt : cet effet n'a pas lieu quand on a soin de laver au moins une fois par décantation, comme il a été indiqué précédemment.

Quand on fait la précipitation dans une liqueur contenant des sels alcalins, il est indispensable de laver plusieurs fois par décantation avant de recevoir l'oxalate de chaux sur un filtre, parce que l'oxalate entraîne et retient avec une assez grande persistance une partie des sels qui se trouvent dans la liqueur. Il ne serait pas possible d'enlever complètement ces sels en lavant simplement le précipité reçu sur un filtre ; l'action dissolvante de l'eau ne pourrait avoir sur un filtre la même énergie que dans les décantations. En prenant toutes ces précautions on a sur le filtre la totalité de l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux, à peu près complètement débarrassé par les lavages des sels entraînés au moment de la précipitation.

La seconde condition exige des précautions minutieuses : la

précipitation étant faite en général dans une liqueur légèrement ammoniacale; par un sel de chaux employé en excès appréciable, on doit toujours craindre qu'il ne se forme une certaine quantité de carbonate de chaux, soit parce que l'ammoniaque employée renferme un peu de carbonate d'ammoniaque, soit parce que l'ammoniaque absorbe aisément l'acide carbonique de l'atmosphère. C'est là une difficulté très-grande, et qui se présente toutes les fois que la dissolution dans laquelle on doit doser l'acide oxalique n'est pas parfaitement neutre. Pour éviter les erreurs provenant de la présence ou de la formation du carbonate d'ammoniaque, il est essentiel d'essayer le réactif, l'ammoniaque, avant de s'en servir pour la saturation; il est également essentiel de chasser par la chaleur, et le plus rapidement possible, l'excès d'ammoniaque, dès que la précipitation de l'oxalate de chaux est faite.

L'essai préalable de l'ammoniaque demande un temps assez long: il faut mettre dans un flacon bien bouché, et complètement rempli par le liquide, du chlorure de calcium et de l'ammoniaque; on doit attendre au moins trois jours avant de conclure, de l'absence de précipité blanc, que l'ammoniaque ne renferme pas de carbonate. Ce temps si long est nécessaire par suite de la lenteur avec laquelle de faibles proportions de carbonate d'ammoniaque précipitent les sels de chaux. Dans le cas où il se forme un précipité, on le laisse se rassembler; on obtient ensuite par décantation la dissolution ammoniacale claire de chlorure de calcium; c'est elle qu'il convient d'employer pour la précipitation de l'acide oxalique; l'ammoniaque qu'elle contient en excès sert à saturer les acides de la liqueur proposée. Quant à l'absorption de l'acide carbonique par l'alcali pendant l'expérience, elle est toujours difficile à éviter quand on a mis dans la liqueur un notable excès d'ammoniaque; il faut par conséquent attacher une très-grande importance à n'employer de ce réactif que la quantité strictement nécessaire. Dans le cas où la liqueur proposée est fortement ammoniacale, ou bien quand par inattention on a versé un excès trop grand de réactif, le calcul de l'acide oxalique d'après le poids de la chaux caustique est incertain. Si, de plus, la liqueur ammoniacale est restée exposée au contact de l'air, on peut être assuré de la présence du carbonate dans l'oxalate de chaux, et par conséquent de l'inexactitude du résultat. Il faut, dans ces

deux cas, commencer par acidifier la liqueur, la chauffer de manière à expulser tout l'acide carbonique, et ensuite employer l'ammoniaque avec toutes les précautions précédemment recommandées.

Quand on est parvenu à obtenir le précipité d'oxalate de chaux au degré convenable de pureté, les plus grandes difficultés de la détermination de l'acide oxalique sont surmontées; le dosage de la chaux n'exige plus que des précautions assez simples, familières aux chimistes, car la chaux est un des corps qui se présentent le plus fréquemment dans les analyses.

SECONDE MÉTHODE. — La méthode précédente n'est pas applicable aux dissolutions qui renferment des bases précipitables par l'ammoniaque, ou des oxydes qui forment des oxalates insolubles ou peu solubles dans une liqueur neutre, c'est-à-dire dans un très-grand nombre de cas; car les terres alcalines, les terres et la plupart des oxydes métalliques se trouvent dans l'une ou l'autre de ces deux catégories. Dans une dissolution de cette nature, on peut faire la détermination de l'acide oxalique en utilisant l'action réductive que cet acide exerce sur le chlorure d'or : cette réaction est susceptible d'être utilisée lorsque la dissolution ne contient aucun corps oxydant capable d'empêcher la réduction, et de plus, aucune substance réductive susceptible d'agir sur le sel d'or; l'opération ne réussit bien qu'en présence de l'acide chlorhydrique en petit excès.

Opération. — Supposons une dissolution, contenant seulement des chlorures et des oxalates, rendue franchement acide par l'acide chlorhydrique : on la met dans une capsule de porcelaine avec un excès de chlorure d'or, et on chauffe à une température comprise entre 80 et 100 degrés. L'acide oxalique ne tarde pas à ramener l'or à l'état métallique, en se transformant lui-même en acide carbonique. L'action est d'abord rapide. Quand la liqueur est concentrée, peu acide, et surtout quand elle renferme beaucoup d'acide oxalique, on voit l'or se déposer sous forme de petites paillettes jaunes et brillantes. Mais cette action se ralentit à mesure que la proportion de l'acide oxalique diminue dans la liqueur, et la transformation de l'acide n'est complète, dans la plupart des cas, qu'au bout de quarante-huit heures. Il est essentiel de prévenir la décomposition du sel d'or; qui résulterait de

l'expulsion complète de l'acide chlorhydrique en excès, et de l'évaporation jusqu'à sec, en ayant soin de remettre de temps en temps dans la capsule de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Aucun caractère ne vient indiquer à quel moment il ne reste plus d'acide oxalique; car, au bout de quelques heures, le dépôt d'or métallique augmente si lentement, l'acide carbonique se dégage en bulles si petites, qu'il est impossible de se régler sur ces deux caractères. Il faut recourir à des tâtonnements. Quand on pense que la réaction est terminée, on reçoit l'or métallique sur un filtre, pesé d'avance avec les précautions déjà indiquées; à la liqueur filtrée on ajoute une nouvelle quantité de sel d'or, et on fait chauffer pendant au moins douze heures. Si dans cet intervalle il ne se forme aucun dépôt métallique, on peut être certain d'avoir sur le filtre tout l'or qui correspond à l'acide oxalique; au contraire, s'il se dépose encore de l'or, c'est une preuve qu'on a filtré trop tôt; il faut recevoir sur le même filtre le nouveau dépôt, et recommencer la même vérification sur la liqueur filtrée.

Quand on est arrivé à démontrer que l'action de l'acide oxalique sur le sel d'or est bien complètement épuisée, on achève à l'eau chaude le lavage du filtre et du métal, on sèche et l'on pèse; ou bien encore, on entoure d'une feuille de plomb pauvre le filtre et l'or contenu; on met le tout dans une coupelle sous un moufle chauffé au rouge vif; on coupelle le plomb et l'on pèse le *bouton de retour*. Par ces deux procédés, on pèse l'or métallique; son poids sert à calculer l'acide oxalique par la comparaison des formules qui représentent la composition de l'acide et de l'oxyde d'or: C^2O^3 , Au^2 , O^3 . L'acide oxalique produisant la réduction du sel d'or en se transformant en acide carbonique, $3C^2O^3$ répondent à Au^2 ; chaque équivalent d'or métallique correspond à $3/2$, équivalent d'acide oxalique anhydre, ou 1,243 grammes d'or à 675 grammes d'acide. En désignant par p le poids de l'or métallique obtenu, et par x le poids cherché de l'acide oxalique anhydre,

$$x = p. 0,543.$$

Observations. — Cette méthode réussit assez facilement entre les mains des chimistes exercés, et donne même des résultats très-exacts; les erreurs commises dans la pesée de l'or métallique se trouvent presque diminuées de moitié dans le calcul de

l'acide oxalique. Elle est au contraire très-incertaine quand on n'est pas familiarisé avec les précautions minutieuses qui sont nécessaires pour rendre complète l'action de l'acide oxalique sur le chlorure d'or. Pour cette opération, comme pour un grand nombre de celles qui doivent être faites dans les analyses, il est impossible de préciser les précautions à prendre ; une longue habitude du laboratoire peut seule indiquer quels sont les soins nécessaires en pareil cas pour réussir.

J'ai déjà signalé les conditions principales : absence de tout corps oxydant ou réductif, capable d'agir soit sur l'acide oxalique, soit sur le sel d'or ; acidité notable de la liqueur, qui ne doit renfermer comme acide que l'acide chlorhydrique. Il faut, de plus, que la dissolution soit assez concentrée et qu'elle contienne, pendant toute la durée de l'expérience, un excès d'acide qui ne soit ni trop faible ni trop fort. Dans une liqueur étendue et très-acide, la décomposition du chlorure d'or ne se fait que très-lentement, et n'est pas complète au bout de plusieurs jours ; dans une dissolution trop peu acide, chauffée un peu trop rapidement, la décomposition du sel d'or peut être produite en partie par la chaleur seule ; on obtient à l'état métallique une certaine quantité d'or qui ne provient pas de l'action de l'acide organique.

En employant le chlorure double d'or et de sodium, au lieu du chlorure simple, on se met bien en garde contre la décomposition du chlorure métallique par la chaleur seule ; cependant l'emploi du sel double n'est pas à conseiller, parce que ce sel, étant doué d'une notable stabilité, résiste plus longtemps à l'action de l'acide oxalique ; la réaction, déjà lente avec le chlorure simple, exige un temps beaucoup trop long avec le chlorure double, et l'on n'est jamais certain de la rendre complète.

TROISIÈME MÉTHODE. — Dans le cas des oxalates insolubles dans l'eau, et facilement solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, la méthode précédente peut encore être appliquée ; mais il n'en est pas de même pour un petit nombre d'oxalates, dont la dissolution complète exige que l'acide soit un peu concentré. Pour ces composés, comme pour tous les oxalates insolubles dans l'eau, on peut se servir de la méthode suivante :

L'oxalate est mélangé avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique un peu étendu ; le mélange est porté à la tem-

pérature de 50 à 60 degrés, à laquelle l'acide oxalique agit comme réductif sur le bioxyde de manganèse, et se transforme en acide carbonique. On opère dans un appareil posé d'avance et disposé de telle manière que l'acide carbonique seul soit expulsé : la perte de poids de l'appareil donne l'acide carbonique produit, et permet de calculer la proportion de l'acide oxalique.

Appareil. — L'appareil employé est représenté planche I, figure 4 ; il se compose de deux petits ballons de verre A, B, réunis par un tube recourbé *a*, lequel plonge jusqu'au fond de B, et s'arrête au contraire très-peu au-dessous du bouchon de A. Le bouchon de B est traversé par un second tube *c*, destiné à la sortie de l'acide carbonique ; *a* est un tube muni extérieurement d'un réservoir sphérique, contenant de l'acide sulfurique, et susceptible d'être bouché hermétiquement. Ce tube *a* pénètre jusqu'au fond de A, et son extrémité inférieure, effilée à la lampe, plonge dans un petit godet en verre. Le ballon B contient de l'acide sulfurique concentré ; dans le ballon A on met, avec un peu d'eau, le bioxyde de manganèse pulvérisé et l'oxalate proposé.

Opération. — Le ballon B contenant de l'acide sulfurique jusqu'au milieu de la panse, la boule *a* étant remplie d'acide sulfurique ordinaire, on met dans le ballon A : 1 gramme de l'oxalate proposé ; de 4 à 5 grammes de bioxyde de manganèse ; et de l'eau en volume au moins égal à celui de l'acide que renferme la boule *a* ; on achève de monter l'appareil, et l'on en prend la tare exacte sur une bonne balance.

On fait ensuite couler peu à peu l'acide, du réservoir dans le ballon A, en soulevant de temps en temps le bouchon qui ferme le réservoir ; l'acide remplit d'abord le godet inférieur, et coule par-dessus ses bords. On favorise l'action de l'acide sur l'oxalate et sur le bioxyde de manganèse en chauffant doucement : lorsque l'effervescence devient trop vive, on la modère en suspendant l'arrivée de l'acide et en chauffant moins. L'acide carbonique produit doit traverser l'acide sulfurique du ballon B avant de sortir de l'appareil ; il faut que son passage à travers l'acide soit assez lent, et se fasse en bulles assez petites, pour que toute l'eau entraînée du ballon A puisse être retenue dans l'acide du ballon B.

La réaction est d'abord un peu rapide et demande à être modérée, tant que l'acide oxalique est encore en proportion un peu forte ; mais la décomposition de l'acide devient très-lente au bout

d'un certain temps ; il faut chauffer longtemps, et presque jusqu'à l'ébullition, pour déterminer la transformation des dernières parties de l'acide organique.

Quand on ne voit plus se dégager de bulles de gaz, ce qui n'a lieu qu'au bout de dix et même de douze heures, on peut espérer que la réaction est terminée ; il reste alors à expulser l'acide carbonique contenu dans l'appareil, et à le remplacer par de l'air ; cette précaution est indispensable pour que la seconde pesée puisse être comparée à la première, et pour que la différence représente bien l'acide carbonique formé. A cet effet, le bouchon du réservoir *a* étant enlevé, on aspire à plusieurs reprises par l'orifice du petit tube *c* : l'air extérieur entre par le tube *a*, traverse toutes les parties de l'appareil : il chasse l'acide carbonique en le forçant à traverser l'acide sulfurique du ballon B.

Quand on pense avoir expulsé tout l'acide carbonique et l'avoir remplacé par l'air atmosphérique, on remet en place le bouchon du réservoir, et l'on pèse : en considérant la perte de poids comme l'acide carbonique formé par l'oxydation de l'acide oxalique, on calcule la proportion de ce dernier d'après les considérations suivantes :

L'équivalent de l'acide oxalique C^2O^3 produirait deux équivalents d'acide carbonique, $2CO^2$; une perte de poids de 550 grammes répond à 450 grammes d'acide oxalique anhydre ; pour avoir la proportion *x* de ce dernier acide, contenue dans 1 gramme de l'oxalate proposé, il faut donc multiplier la perte de poids *p* de l'appareil par le rapport de 450 : 550.

$$x = p. 0,818.$$

Observations. — Ce procédé ne donne pas des résultats parfaitement certains, et le degré d'approximation obtenue dépend entièrement de l'habileté de l'opérateur. Les principales causes d'erreur et d'incertitude sont les suivantes :

1° L'acide sulfurique, lorsqu'il est un peu concentré, décompose le peroxyde de manganèse avec dégagement d'oxygène ; il faut éviter cette réaction, qui fausserait les résultats en faisant compter comme acide carbonique une quantité variable d'oxygène, indépendante de l'acide oxalique contenu dans la matière proposée. Pour cela il faut mettre dans le ballon A, et dans le

réservoir *a*, assez d'eau, et de l'acide sulfurique assez étendu, pour qu'il ne puisse pas se produire d'oxygène par l'action de l'acide seul. D'un autre côté, si l'acide sulfurique est trop faible, l'action oxydante que l'on veut produire sur l'acide oxalique est très-lente, et l'on n'est jamais certain de faire passer la totalité de l'acide à l'état d'acide carbonique. Il n'est pas possible de traduire par des chiffres la limite de concentration de l'acide sulfurique, et le degré de température, qui répondent à la transformation complète de l'acide oxalique, sans production d'oxygène : on ne peut même reconnaître, pendant l'expérience, à aucun caractère suffisamment net, si l'action oxydante est convenable. L'opérateur n'a d'autres guides que sa propre habileté et l'habitude de ce genre d'expériences.

2° Pour dessécher le gaz sortant de l'appareil, on lui fait traverser l'acide sulfurique concentré, contenu dans le flacon B : les deux ballons de l'appareil sont nécessairement assez petits, parce qu'il faut pouvoir prendre la tare et le poids, exacts à moins de 1 milligramme ; les balances de précision ne permettent pas, en général, de peser des poids très-lourds. A cet égard, on est limité, dans les divers laboratoires, par la nature des balances dont on peut disposer ; mais, dans les cas les plus favorables, l'appareil ne doit pas peser plus de 1 kilogramme, et l'acide sulfurique occupe dans le ballon B une hauteur trop faible pour enlever la totalité de l'eau à l'acide carbonique, à moins que ce dernier ne se dégage en bulles très-petites et largement espacées les unes des autres.

On doit se servir de ballons allongés, qui augmentent autant que possible la hauteur du liquide que les bulles de gaz doivent traverser ; mais, en tout cas, cette hauteur est encore très-faible, et on ne réussit à dessécher suffisamment le gaz carbonique qu'en le faisant dégager avec la plus grande lenteur. Cette condition est difficile à remplir, surtout dans les premiers moments de la réaction. Il faut, pour réussir, une grande habileté et l'attention la plus soutenue de la part de l'opérateur.

3° Avant de faire agir l'acide sulfurique sur le mélange d'oxalate et de peroxyde de manganèse, on prend la tare de l'appareil contenant de l'air ; comme il s'agit d'évaluer la perte de gaz acide carbonique, il est essentiel que les diverses parties de l'appareil contiennent, à la fin de l'expérience et au moment de la

seconde pesée, le même gaz, c'est-à-dire l'air atmosphérique exempt d'acide carbonique.

Le moyen indiqué pour chasser l'acide carbonique qui reste dans l'appareil quand la réaction est terminée, l'aspiration de l'air extérieur, laisse beaucoup à désirer. En effet, l'air arrive *humide* par le tube *a*, et sort *sec* par le tube *c*; il abandonne à l'acide sulfurique une certaine quantité d'eau. De là résulte une cause d'erreur qui peut être notable, et dont l'influence est variable avec le degré d'humidité du laboratoire, avec le temps de l'aspiration. Pour ce point encore, l'habileté du chimiste à apprécier le volume d'air, qu'il convient de faire passer pour expulser l'acide carbonique, est la seule garantie de l'exactitude des résultats.

Il est assez facile de dessécher l'air admis dans le tube *a* en le forçant à passer sur du chlorure de calcium; mais dans ce cas, il faut aspirer avec la plus grande lenteur, afin que l'air ne sorte pas moins sec qu'il n'est entré dans l'appareil. Cette manière d'opérer introduit encore une cause d'erreur, le ballon A étant plein d'air humide au commencement de l'opération, et plein d'air sec au moment de la seconde pesée. L'utilité de sécher l'air qui pénètre dans le tube *a* n'est, par conséquent, pas bien certaine.

REMARQUE. — Dans les méthodes qui viennent d'être exposées, on détermine, ou on calcule, la proportion d'acide oxalique contenue dans une matière minérale, mais on ne la dose pas en pesant une combinaison de l'acide oxalique, insoluble et de composition connue : on manque d'un moyen de vérification précieux, l'aspect et les caractères de la matière pesée. A ce point de vue, la détermination de l'acide oxalique laisse encore beaucoup à désirer. La première des trois méthodes est la moins défectueuse, puisqu'elle permet de faire la précipitation de l'acide oxalique; bien que le précipité d'oxalate de chaux doive être transformé pour la pesée, on peut, jusqu'à un certain point, reconnaître, à la manière dont il se forme, si l'expérience est faite dans les conditions convenables. Ce caractère manque entièrement pour les deux dernières méthodes, et malheureusement ce sont celles qu'il faut employer dans le plus grand nombre de cas, la première n'étant applicable qu'à l'acide oxalique, libre, ou combiné avec les alcalis ou avec l'ammoniaque.

ACIDE CARBONIQUE. CO².

L'acide carbonique est gazeux à la température ordinaire ; on peut l'obtenir liquide en le soumettant, sous une forte pression, à un froid considérable ; mais, dans les opérations que nécessite l'analyse, on n'a jamais à considérer que l'acide carbonique gazeux, en dissolution dans l'eau, ou combiné avec les bases. Sa composition est la suivante :

Carbone.	27,27
Oxygène.	72,73
	100,00

L'acide carbonique est quelquefois employé comme réactif, principalement pour quelques précipitations, ou calcinations, qui doivent être faites à l'abri du contact de l'air. Sa préparation et sa purification sont tellement simples qu'il est inutile d'insister à leur sujet.

L'acide carbonique existe en petite proportion dans l'air atmosphérique ; il se trouve à l'état libre, et en dissolution, dans presque toutes les eaux douces et minérales ; combiné avec diverses bases, il se présente dans un grand nombre de minéraux ; presque toutes les eaux douces et minérales contiennent une certaine quantité de carbonates. Les sels qu'il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, avec la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb, sont employés fréquemment dans les laboratoires et dans l'industrie.

La détermination de l'acide carbonique dans les eaux, et dans l'atmosphère, est réservée pour les chapitres consacrés aux eaux minérales et aux gaz ; maintenant nous considérons exclusivement les carbonates au point de vue de leurs caractères principaux et du dosage de l'acide.

CARACTÈRES DES CARBONATES. — L'acide carbonique forme avec les bases plusieurs séries de sels : 1° les carbonates neutres, qui sont représentés par la formule $Co^2 + RO$; 2° les carbonates acides, dans lesquels la proportion de l'acide carbonique est une fois et demie ou deux fois celle de la base, ce sont les sesquicarbonates et les bicarbonates ; 3° les sels basiques, dont la composition ne

peut être représentée par aucune formule générale ; 4° les hydrocarbonates, qui renferment, à l'état de combinaison, de l'eau, de l'acide carbonique, et des oxydes.

Nous ne présenterons des considérations un peu générales que sur les sels neutres ; nous signalerons plus tard quelques-uns des caractères les plus importants des carbonates acides et des hydrocarbonates, qui se présentent quelquefois dans les analyses.

Carbonates neutres. — Presque tous les carbonates sont décomposés par la chaleur, à une température plus ou moins élevée ; l'acide carbonique est mis en liberté, l'oxyde reste comme produit fixe de la calcination. Cependant la réaction est un peu plus complexe dans le cas de certains oxydes, qui ont la faculté de décomposer l'acide carbonique en passant à un degré supérieur d'oxydation ; c'est ce qui arrive notamment quand on opère sur les carbonates de protoxydes de fer et de manganèse : par une forte calcination on obtient, même à l'abri du contact de l'air, de l'oxyde magnétique de fer ou de l'oxyde rouge de manganèse. Avec les sels formés par l'oxyde de mercure et par l'oxyde d'argent, l'expulsion de l'acide carbonique est accompagnée de la décomposition de l'oxyde métallique, au moins quand on chauffe un peu fort et un peu vivement.¹

Les carbonates alcalins, et ceux formés par la baryte et par la strontiane, résistent bien à une température élevée ; ils ne perdent pas d'acide carbonique, même au rouge presque blanc, à la condition toutefois que la calcination soit faite dans un creuset fermé. Sous le moufle, ou sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau, ces carbonates ne présentent pas la même stabilité. Ainsi, pour ne citer qu'un seul exemple, on ne doit jamais calciner le carbonate de baryte sous le moufle dans une capsule ouverte ; il se produit, dans ces conditions, une proportion souvent très-notable de peroxyde de barium.

Les carbonates alcalins et celui d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; tous les autres sont insolubles et n'éprouvent, en général, aucune action chimique de la part de l'eau. Les carbonates insolubles se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans un excès d'acide carbonique, probablement en passant à l'état de sesqui-ou de bicarbonates. Par évaporation de l'acide carbonique en excès, on obtient la précipitation lente ou rapide du carbonate dissous, suivant qu'on chauffe très-lentement ou rapidement la

dissolution ; on peut obtenir le dépôt sous forme cristalline en abandonnant la liqueur au contact de l'air à la température ordinaire. Les hydrocarbonates et les carbonates basiques sont également solubles dans l'eau, ils se dissolvent dans l'acide carbonique employé en excès suffisant.

L'acide carbonique est le plus faible de tous les acides. Tous les carbonates sont décomposés, à la température ordinaire, par les acides, avec une effervescence vive ou lente, suivant la nature du carbonate, celle de l'acide employé et les conditions dans lesquelles se fait l'expérience. Cette effervescence à froid est le caractère auquel on reconnaît ordinairement les carbonates, et pour cette raison il est utile d'insister longuement sur ce sujet.

Quand il s'agit d'un minéral en morceaux, dont on peut reconnaître aisément la nature, on se contente ordinairement de toucher avec une baguette de verre, préalablement trempée dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique étendu, les parties du minéral dans lesquelles on soupçonne la présence des carbonates ; l'effervescence produite est un signe certain de l'existence des carbonates, parce qu'on peut se convaincre, à l'examen minéralogique, de l'absence des composés sulfurés qui pourraient aussi dégager un gaz sous l'action de l'acide employé.

Avec les matières pulvérulentes il faut opérer différemment, surtout quand on cherche à constater la présence de quantités très-faibles de carbonates. Il faut mettre la matière en suspension dans l'eau, l'agiter avec une baguette de verre jusqu'à ce qu'elle soit bien humectée, et jusqu'à ce que l'air, que les grains fins retiennent souvent adhérent avec une grande persistance, soit complètement expulsé. Alors on laisse la matière se déposer au fond du vase, et on verse progressivement de l'acide chlorhydrique. L'effervescence produite est un signe presque certain de la présence de carbonates ; il ne peut y avoir d'incertitude que dans un petit nombre de cas, quand, par exemple, la matière proposée peut contenir des sulfures ou des composés analogues, facilement décomposables à froid par l'acide chlorhydrique étendu, ou des métaux très-divisés, susceptibles de décomposer l'eau sous l'influence de l'acide. Dans ces cas spéciaux, il est nécessaire de recueillir le gaz dégagé et de le faire passer dans de l'eau de chaux ; si le gaz contient de l'acide carbonique, il se produit un précipité blanc de carbonate de chaux ; les caractères

de la présence des carbonates sont alors : effervescence par l'action de l'acide, précipité blanc produit dans l'eau de chaux par le gaz dégagé.

Quand on fait successivement cette expérience sur divers carbonates, pulvérisés de la même manière, et en opérant toujours avec la même quantité d'eau et d'acide, on reconnaît une assez grande diversité dans l'effervescence produite. Les carbonates de chaux, de baryte, de strontiane font une effervescence très-vive et promptement terminée ; il en est de même avec les hydrocarbonates naturels, provenant de l'altération des minerais par les agents atmosphériques. Le carbonate de plomb et la calamine laissant dégager moins vivement, et pendant un temps plus long, leur acide carbonique. La dolomie et le carbonate de fer donnent lieu à une effervescence encore plus lente. La manière dont se produit l'effervescence peut donner à un chimiste exercé des renseignements très-utiles sur la nature d'un minéral proposé. Il faut bien se garder cependant de tirer de ces indications des conclusions trop absolues, même quand on a une longue habitude de ce genre d'expériences, et quand on opère toujours dans des conditions à peu près identiques. Le degré de cohésion des minéraux influe beaucoup sur la rapidité de l'effervescence ; dans la plupart des substances minérales, dans lesquelles on peut avoir à constater la présence de l'acide carbonique, les carbonates entrent en proportions très-variables et peuvent être partiellement préservés contre l'action de l'acide par des matières inattaquables.

On a quelquefois à rechercher l'existence des carbonates dans des dissolutions plus ou moins étendues, et il ne suffit pas toujours de verser dans ces liqueurs de l'acide chlorhydrique faible, en recueillant dans l'eau de chaux le gaz qui se dégage. En effet, quand on opère à la température ordinaire, il ne se produit une effervescence appréciable que dans les cas de liqueurs peu étendues relativement à la quantité de carbonates alcalins qu'elles renferment. Pour être certain de ne pas laisser inaperçue une petite proportion de carbonates, il faut chauffer la liqueur presque à 100 degrés avant de verser l'acide, ou mieux encore évaporer presque à sec et opérer sur le résidu.

Les carbonates alcalins produisent, dans un grand nombre de dissolutions, des précipités d'oxydes, d'hydrocarbonates ou de

carbonates neutres, qui ne peuvent être que rarement utilisés pour les dosages, et sur lesquels il est impossible de présenter maintenant des observations un peu générales.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE. — Dans un grand nombre d'analyses, faites dans un but industriel, la détermination exacte de l'acide carbonique n'offre pas un grand intérêt; on n'a besoin de connaître que la somme des matières volatiles que renferme le minéral proposé. Mais pour certains cas spéciaux se rapportant à la pratique industrielle, et pour les minéraux dont on veut avoir la composition exacte dans un but scientifique, il importe d'évaluer, ou de doser avec exactitude la proportion d'acide carbonique contenu. Voici de quelle manière on peut procéder dans les cas les plus ordinaires.

Premier cas. — Dans l'analyse rapide des calcaires plus ou moins argileux, des minerais de fer contenant du carbonate de chaux, de la calamine et des minerais *oxydés* analogues, on se contente de déterminer la perte de poids par calcination; elle est portée au tableau de l'analyse sous le titre de : *eau et acide carbonique*. Quelquefois même cette perte de poids comprend en même temps des matières bitumineuses.

La calcination est faite dans un creuset de platine chauffé dans un four de calcination, ou bien dans une capsule de platine sous le moufle d'un four de coupelle. Le choix entre le creuset et la capsule dépend de la nature de la substance proposée; on ne peut rien dire de général à ce sujet. Dans chaque opération il faut chauffer assez fort et assez longtemps pour qu'on puisse être certain de l'expulsion totale de l'eau, de l'acide carbonique, et de la décomposition des matières bitumineuses. Immédiatement après la pesée, il convient de s'assurer que la calcination a chassé toutes les matières volatilissables; mais le seul moyen simple de vérification dont on dispose est assez imparfait, car il s'applique seulement à l'acide carbonique, et l'eau est quelquefois plus difficile à expulser complètement. Ce moyen est le suivant: la matière calcinée et pesée est mise en suspension dans l'eau; après agitation prolongée, on verse un peu d'acide chlorhydrique, et on examine s'il se produit une effervescence. L'apparition de bulles un peu nombreuses indique que la calcination n'a pas décomposé tous les carbonates; il faut la recommencer à une tem-

pérature plus élevée et en chauffant plus longtemps ; on continue ainsi jusqu'à ce que la matière calcinée ne fasse plus la moindre effervescence avec l'acide chlorhydrique. La perte de poids obtenue dans cette calcination est alors prise pour représenter la somme des matières volatiles.

Second cas. — La détermination de l'acide carbonique peut être faite de diverses manières ; deux méthodes sont le plus fréquemment employées.

Première
méthode.

Quand le minéral proposé est de telle nature que, traité par l'acide sulfurique, il ne laisse dégager d'autre gaz que l'acide carbonique, on se sert d'un appareil analogue à celui qui est employé pour le dosage de l'acide oxalique, et qui est représenté planche I, figure 4. On place dans le ballon A un poids exactement pesé de la matière (le poids varie avec la teneur probable en carbonate ; il faut autant que possible opérer sur une quantité de matière contenant au moins 0^{gr},30 d'acide carbonique) avec un peu d'eau ; dans le ballon B et dans le réservoir sphérique α , on met de l'acide sulfurique concentré ; puis on monte l'appareil et on en prend la tare exacte sur une balance de précision. En débouchant le réservoir α , on fait couler progressivement l'acide dans le godet et sur la matière proposée : on règle l'action de l'acide de telle manière que le gaz carbonique passe en bulles très-petites, et bien séparées, à travers l'acide sulfurique contenu dans le ballon B.

• Quand tout l'acide du réservoir a pénétré dans A, et quand il ne se produit plus d'effervescence sensible, on chauffe doucement et pendant quelques instants pour achever la décomposition du carbonate ; on expulse ensuite l'acide carbonique qui remplit l'appareil en aspirant l'air extérieur par le tube c . Enfin on porte l'appareil sur la balance et on constate la diminution de poids, qui est attribuée à l'acide carbonique.

Les causes d'erreurs dans cette opération, les précautions à prendre pour les rendre aussi faibles que possible, sont à très-peu près celles qui ont été signalées au sujet du dosage de l'acide oxalique ; il est inutile de les rappeler maintenant.

Ce procédé de détermination de l'acide carbonique par différence demande de la part de l'opérateur une grande habileté, principalement pour modérer l'action de l'acide sulfurique ; et, dans le cas des matières qui renferment beaucoup de chaux,

il est difficile de rendre cette action complète, par suite de la formation du sulfate de chaux très-peu soluble. Il faut, en outre, observer qu'il est presque impossible de ne pas faire quelques petites erreurs dans les deux pesées d'un appareil, nécessairement assez lourd : ces erreurs affectent d'autant moins le résultat que la perte de poids est plus forte : c'est pour ce motif qu'il est important d'opérer sur une quantité de matière telle que la perte de poids soit notable. Pour des minéraux contenant très-peu de carbonate, les erreurs de pesées auraient une grande influence sur l'évaluation de l'acide carbonique.

L'appareil représenté dans la figure 4, planche I, peut être modifié de mille manières, suivant la disposition des balances de précision existant dans les divers laboratoires : on peut supprimer le réservoir α , et faire arriver, par aspiration, l'acide sulfurique du ballon B sur la matière minérale contenue dans le ballon A : on peut aussi faire passer le gaz dégagé dans un petit tube contenant de la ponce sulfurique, au lieu de lui faire traverser l'acide sulfurique liquide du ballon B, etc., etc. Mais le principe de l'opération est toujours le même : dans un appareil pesé d'avance et renfermant les matières qui doivent réagir, c'est-à-dire le minéral proposé et l'acide sulfurique, on met progressivement en contact, après la pesée, l'acide et le minéral, et on force l'acide carbonique produit à traverser une substance capable de le dessécher complètement, de telle manière que la diminution de poids ne puisse être attribuée qu'à l'acide carbonique sec expulsé.

Le dosage de l'acide carbonique peut être fait à l'état de carbonate de baryte, en opérant de la manière suivante : le minéral proposé est traité par l'acide chlorhydrique, l'acide carbonique dégagé est reçu dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; il forme du carbonate de baryte, dont le poids permet de calculer la proportion de l'acide, d'après la formule CO^2BaO , qui représente :

Seconde
méthode.

Acide carbonique.....	275 grammes.
Baryte.....	957 —
	1,252 grammes.

Le poids p de carbonate de baryte, donné par l'expérience, doit

être multiplié par le rapport de 275 à 1,232, soit par 0,223, pour donner l'acide carbonique cherché.

Appareil. — L'appareil employé est représenté par la figure 5, planche I ; il comprend :

Un ballon A, dans lequel on met le minéral proposé en suspension dans de l'eau ; ce ballon est muni d'un tube en S, par lequel on verse l'acide ;

Un flacon B, à col étroit, contenant la dissolution ammoniacale de chlorure de barium, préparée longtemps à l'avance.

Le ballon et le flacon sont réunis par un tube recourbé *a*, d'un petit diamètre, et plongeant jusqu'au fond du flacon B.

Opération. — On prépare au moins trois jours d'avance la dissolution ammoniacale de chlorure de barium, en ayant soin de mettre un assez grand excès d'ammoniaque et d'employer un flacon bien fermé : presque toujours l'ammoniaque contient au moins des traces de carbonate, qui n'agit sur le sel de baryte qu'avec une lenteur extrême. C'est pour ce motif qu'il faut s'y prendre si longtemps à l'avance, afin de laisser se former, et se déposer le carbonate de baryte qui est produit par le carbonate d'ammoniaque. Quand le précipité est bien rassemblé, on *décante* dans le flacon B la liqueur ammoniacale bien claire, et ne contenant certainement plus d'acide carbonique ; le flacon B doit être hermétiquement bouché jusqu'au moment où on commence l'expérience.

Dans le ballon A on met un poids déterminé du minéral proposé : ce poids doit être d'autant plus fort que le minéral renferme une proportion moins grande de carbonate ; on peut opérer sur 1 gramme seulement pour les carbonates à peu près purs ; il n'y a aucun inconvénient à employer 10 grammes de matière quand elle est évidemment peu carbonatée. On ajoute de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre aisément les chlorures qui pourront se produire. On monte ensuite l'appareil, en faisant plonger le tube *a* jusqu'au fond du flacon B, et en ayant soin de boucher à peu près complètement l'orifice du flacon, de manière à ne laisser qu'un passage extrêmement étroit aux gaz qui auront à sortir de l'appareil.

On verse ensuite de l'acide chlorhydrique un peu étendu par le tube en S ; il se produit une effervescence plus ou moins vive, due à la décomposition des carbonates ; une partie de l'acide

carbonique mis en liberté, et une partie de l'air du ballon A, passent dans le flacon : l'acide carbonique est absorbé par l'ammoniacque et produit du carbonate de baryte, tandis que l'air sort de l'appareil.

Il est essentiel que les gaz traversent très-lentement, et en bulles isolées, la liqueur ammoniacale, afin que tout l'acide carbonique puisse être absorbé ; pour atteindre ce résultat, il faut verser l'acide *étendu* et par petites quantités à la fois : on s'arrête lorsqu'il ne se produit plus d'effervescence, signe certain que l'acide chlorhydrique a été ajouté en quantité suffisante, et que la décomposition des carbonates est complète.

A ce moment il reste de l'acide carbonique dans le tube α , dans le ballon A, et dans la liqueur chlorhydrique ; on le force à passer dans la dissolution ammoniacale, en chauffant pendant quelques instants le ballon jusqu'à la température de l'ébullition.

Quand on est bien certain d'avoir fait absorber par l'ammoniacque du flacon B l'acide carbonique produit dans le ballon A, on sort le tube α -du flacon, en ayant soin de le bien laver ; puis on bouche hermétiquement le flacon, et on attend que le carbonate de baryte soit rassemblé et surmonté d'une liqueur parfaitement claire, ce qui exige au moins vingt-quatre heures. On décante rapidement la liqueur, on remplit le flacon avec de l'eau récemment bouillie, et on le ferme ; on agite vivement à plusieurs reprises, et on laisse de nouveau le carbonate de baryte se rassembler. Ces lavages par décantation sont répétés jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait disparu ; il est alors permis de faire passer le précipité de carbonate sur un filtre, et d'achever le lavage au contact de l'air.

Dans la filtration, on se trouve en présence d'une assez grande difficulté : le carbonate de baryte, formé lentement, s'attache en partie aux parois du flacon ; on ne parvient pas toujours à le détacher par une forte agitation, et en employant alternativement de l'eau froide et de l'eau chaude. Quand ce moyen ne réussit pas, on est obligé d'introduire dans le flacon un poids déterminé de sable quartzeux bien pur, et d'agiter fortement avec une petite quantité d'eau, jusqu'à ce que les parois soient nettoyées. On jette sur le filtre le quartz et le carbonate de baryte.

Le lavage étant terminé, on sèche le filtre, on détache autant

que possible le précipité, on brûle le papier dans une capsule de platine, puis on ajoute aux cendres le précipité, d'abord séparé, et on chauffe doucement au rouge sombre : on a soin de recouvrir la capsule d'une feuille de platine, afin d'empêcher le plus possible le contact de l'air, qui pourrait produire un peu de bioxyde de barium. On pèse après refroidissement, et on retranche du poids obtenu celui du quartz, employé pour détacher le carbonate de baryte attaché aux parois du flacon : la différence est comptée comme carbonate de baryte, et sert à calculer la proportion de l'acide carbonique. On peut, du reste, éviter l'emploi du sable quartzeux, et les difficultés que présente la calcination du carbonate de baryte, en transformant le carbonate en sulfate. A cet effet, on dissout le carbonate de baryte, dès qu'il a été bien lavé, dans l'acide chlorhydrique, et on précipite par l'acide sulfurique. On pèse le sulfate de baryte, il reste ensuite à calculer l'acide carbonique d'après le poids du sulfate obtenu.

Observations. — Le procédé de dosage qui vient d'être exposé peut être appliqué à toutes les substances minérales, et même aux dissolutions qui ne renferment pas de composés capables de produire, sous l'action de l'acide chlorhydrique, des gaz autres que l'acide carbonique, absorbables par l'ammoniaque et donnant ensuite un précipité avec les sels de baryte. Il n'y a guère que les sulfites et les hyposulfites qui soient dans ce cas, et ce sont des sels qui se présentent très-rarement dans les analyses ¹. En laissant de côté ce cas trop spécial, nous indiquerons les principales causes d'erreur auxquelles on s'expose en employant la méthode précédente, qui peut être considérée comme le procédé général de dosage de l'acide carbonique dans les substances minérales.

Nous admettons que la dissolution ammoniacale de chlorure de barium est préparée avec les soins convenables, et ne contient pas d'acide carbonique ; les causes d'erreur principales sont :

La rapidité trop grande du dégagement du gaz carbonique ; l'absorption d'une certaine quantité de l'acide carbonique de l'atmosphère par la liqueur ammoniacale ; la décomposition partielle

¹ Etant donnée une dissolution contenant des carbonates, des sulfites ou des hyposulfites alcalins, il est encore possible d'appliquer la méthode en question au dosage de l'acide carbonique, en commençant par transformer les sulfites et hyposulfites en sulfates par l'action d'un hypochlorite alcalin.

du carbonate de baryte pendant la calcination. La première et la dernière font perdre une partie de l'acide carbonique ; la seconde, au contraire, en fait trouver plus que n'en a dégagé l'action de l'acide chlorhydrique.

On peut aisément se mettre à l'abri de la première cause d'erreur en prenant les précautions indiquées : en employant de l'acide étendu, et en le faisant agir progressivement, on parvient facilement, avec un peu d'habitude, à régler le dégagement de gaz de manière que l'acide carbonique soit complètement absorbé par l'ammoniaque.

Il est, au contraire, très-difficile d'empêcher l'absorption partielle de l'acide carbonique de l'atmosphère par la liqueur très-chargée d'ammoniaque, contenue dans le flacon ; celui-ci ne peut être bouché pendant l'opération, et il faut l'ouvrir à plusieurs reprises pour les lavages par décantation.

On ne peut rendre cette absorption d'acide carbonique négligeable qu'en prenant les précautions les plus minutieuses pour empêcher l'air extérieur de pénétrer dans le flacon, jusqu'au moment où le liquide contenu ne renferme plus d'ammoniaque libre ; alors, il n'y a plus rien à craindre, l'action de l'acide carbonique sur le chlorure de barium est tout à fait nulle.

La calcination du carbonate de baryte exige aussi beaucoup d'attention, surtout quand on a employé le sable quartzeux pour nettoyer les parois du flacon ; dans ce cas, il est essentiel de ne pas dépasser le rouge sombre, et de ne chauffer que pendant peu de temps ; sans ces précautions, le quartz mélangé au carbonate de baryte produirait une certaine quantité de silicate, en chassant une partie de l'acide carbonique. Il n'y a, du reste, aucune nécessité de chauffer fort et longtemps, on ne calcine que pour être certain de peser le carbonate de baryte parfaitement sec.

Il résulte de ces explications que le dosage de l'acide carbonique est une opération délicate, mais que les causes d'erreur peuvent être à peu près complètement évitées ; entre les mains d'un opérateur habile, la méthode peut donner des résultats suffisamment exacts pour les analyses scientifiques.

§ 2. — Examen des combustibles.

Les combustibles employés dans l'industrie présentent une grande variété, tant dans leurs caractères chimiques et physiques que dans leurs propriétés utiles. Pour chaque emploi spécial il faut chercher quelle nature de combustible répond le mieux aux besoins. Ou bien, quand les deux parties importantes de la question industrielle, la nature du combustible et l'effet à produire, sont déterminées d'avance, il faut arriver à trouver quelles sont les dispositions des appareils, fourneaux, fours, foyers et grilles, qui permettent d'obtenir, avec le combustible dont on dispose, l'effet utile qu'on veut produire.

Toutes ces questions sortent des limites qui peuvent être atteintes par les travaux de laboratoire ; ce n'est que par des expériences faites sur une très-large échelle, et continuées pendant longtemps, qu'on peut espérer de découvrir les solutions les plus convenables. Les chimistes, en examinant les combustibles, et en opérant sur quelques grammes de matière, peuvent fournir à la pratique des indications très-précieuses. Mais il ne faut pas leur demander plus qu'ils ne peuvent donner, c'est à l'industrie elle-même qu'il appartient de résoudre les problèmes de cette nature. Nous insistons sur ce point important, parce que très-fréquemment des personnes, même très-éclairées, soumettent aux chimistes de simples échantillons de combustibles, en leur demandant d'en indiquer la valeur pratique et les usages, et même de faire connaître les conditions les plus favorables à leur emploi.

On peut, dans un laboratoire : déterminer la composition exacte d'un échantillon proposé ; donner les proportions de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, et d'azote, contenues ; la proportion et la composition des cendres ; mais ces résultats sont, en général, d'un très-faible secours pour les industriels, et ne leur fournissent aucun renseignement d'une application immédiate.

L'analyse complète d'un combustible est donc presque toujours inutile, et doit être remplacée, dans la plupart des cas, par une série d'opérations simples, capables d'éclairer les industriels sur les principales propriétés des combustibles, et de leur fournir des indications pour les expériences pratiques.

Nous allons considérer les combustibles sous ce dernier point de vue, et, d'après les observations précédentes, nous n'exposerons pas les procédés d'analyse complète; ce sont, du reste, ceux qu'on applique à la plupart des matières organiques.

Les procédés d'analyse des cendres étant l'application de ce qui sera dit dans les chapitres suivants, nous ne les décrirons pas ici.

Les combustibles employés dans l'industrie, ou pour les usages domestiques, sont : le *bois* et le *charbon de bois*; la *tourbe* et le *charbon de tourbe*; les *lignites*; les *houilles*; les *anthracites*; et le *coke*, produit de la calcination de certaines qualités de houille. Nous allons examiner, pour chacun d'eux successivement, ce qu'il est possible de faire utilement au laboratoire pour éclairer les personnes qui doivent les employer.

BOIS.

Les bois présentent tous un tissu solide, de composition organique, à texture fibreuse; entre les fibres sont des canaux capillaires, dans lesquels circule la sève pendant la vie des arbres. La sève contient en dissolution des gaz, et des sels très-divers, dont le véritable état chimique n'est pas encore bien connu, mais dont on peut extraire, par des moyens plus ou moins simples, des matières minérales et des composés organiques très-nombreux. La proportion de la sève, et la nature des sels contenus, varient beaucoup avec les espèces, avec la nature du sol, avec les influences climatériques; elles offrent même de grandes variations dans les diverses parties du même arbre. Certaines parties des bois verts contiennent plus de la moitié de leur poids de sève.

Les bois coupés, abandonnés à l'air, perdent par évaporation une partie de l'eau qu'ils contenaient au moment de la coupe; ils en retiennent encore environ 22 pour 100 au bout d'un an; ce nombre est lui-même assez variable avec l'état de l'atmosphère; car, après un certain temps de coupe, le bois absorbe de l'eau hygrométrique par la pluie, il perd de l'eau quand l'air est sec et chaud.

Par dessiccation convenablement graduée, le bois laisse s'éva-

porer peu à peu l'eau hygrométrique et toute l'eau de la sève, mais il n'est complètement sec qu'à une température notablement supérieure à 100 degrés. Chauffé plus fortement, il abandonne de l'eau, qui provient de la décomposition partielle des substances organiques ; à une température plus élevée, on obtient de l'acide acétique, puis des produits inflammables, et si on pousse la température au rouge très-vif, il reste du *charbon*, qui contient les matières minérales fixes de la sève. La nature des produits de la distillation du bois, et la proportion de charbon obtenue, varient entre des limites assez étendues avec la rapidité de la calcination. Quand on chauffe très-rapidement au rouge vif, on n'obtient que la moitié, ou tout au plus les deux tiers, de la proportion de charbon qui serait donnée par une distillation lente ; en même temps, les produits volatilisés sont bien plus riches en carbone, ils sont capables de produire en brûlant une température plus élevée.

La carbonisation industrielle du bois est faite par des procédés très-divers, qui se rapportent à deux types principaux : la carbonisation *en meules*, la carbonisation *en vases clos*. Dans la première, on brûle sur place une partie du bois, pour produire dans l'intérieur de la meule la température nécessaire à la transformation en charbon. Dans la seconde, le bois est chauffé extérieurement, et les produits de la distillation sont recueillis en partie : on les utilise soit pour entretenir le feu, soit pour en retirer, par des élaborations diverses, des matières susceptibles d'être livrés au commerce.

La carbonisation en vases clos donne toujours, pour les mêmes bois, plus de charbon que la carbonisation en meules ; mais, en général, la température est moins élevée et surtout moins régulière, la décomposition des matières organiques n'est pas aussi complète, le charbon est moins dense et plus inflammable ; il n'est pas aussi propre aux opérations métallurgiques qui exigent une température très-élevée. Du reste, le rendement en charbon est très-variable, avec les espèces de bois carbonisés, avec les soins employés à la conduite de l'opération ; il ne peut pas rester constant dans une même localité, puisque l'état hygrométrique du bois dépend des circonstances atmosphériques, qui peuvent faire varier de plus de 10 pour 100 le poids du bois mis en opération.

En meules, le bouleau, le noisetier, la bourdaine, ne donnent pas plus de 13 à 14 pour 100 de charbon, dans des conditions

assez favorables, le bois étant carbonisé après un an de coupe ; le buis, le chêne, le hêtre, le sapin en donnent de 18 à 20 pour 100 ; le rendement peut même s'élever jusqu'à 25 pour 100.

Quand on opère en vases clos, on obtient jusqu'à 25 et 30 pour 100 de charbon.

Le rendement en volume est extrêmement variable, de 30 à 55 pour 100 ; il est toujours bien moindre pour les branchages que pour les gros bois.

Le bois est employé : pour le chauffage des machines à vapeur, ou dans des fours à réverbère, pour diverses opérations métallurgiques ; pour les usages domestiques ; pour la fabrication du charbon de bois.

Dans les réverbères on se sert de bois simplement séché à l'air ou sous des hangars, ou bien desséché à une température un peu élevée dans des fours spéciaux.

Pour ces divers usages, l'examen du combustible au laboratoire peut donner quelques indications utiles ; elles viennent s'ajouter aux connaissances pratiques sur l'emploi des espèces différentes de bois. Ces indications sont :

- 1° La détermination de l'eau hygrométrique ;
- 2° La proportion de charbon, produit par une distillation lente ou rapide ;
- 3° La valeur approximative du pouvoir calorifique ;
- 4° La proportion et la composition des cendres.

On pourrait même évaluer le pouvoir calorifique des produits de la distillation, faite lentement ou rapidement ; mais les opérations nécessaires à cette évaluation sont très-déliçates et difficiles à conduire, et, pour ces motifs, elles ne sont faites que dans des cas extrêmement rares.

Dessiccation du bois. — Une première et très-grande difficulté se présente dans le choix de l'échantillon : les diverses parties d'un même arbre renferment des proportions très-différentes des liquides de la sève ; pour des arbres de diverses espèces ces différences sont encore bien plus grandes ; de plus, les bois coupés depuis un certain temps, et rangés en tas en plein air, perdent des quantités très-variables de l'eau hygrométrique primitivement contenue.

Pour les applications industrielles, il s'agirait de déterminer l'eau contenue dans un tas comprenant un nombre considérable

de stères, et renfermant des arbres, troncs et branches, d'espèces différentes. Ce simple exposé suffit pour démontrer que le problème industriel est réellement insoluble, et que, pour obtenir rigoureusement la proportion d'eau contenue dans le bois, il faudrait dessécher le tas tout entier. On peut cependant atteindre une certaine approximation en prenant des morceaux de tous les bois de natures diverses qui se trouvent dans le tas proposé, et en cherchant à évaluer à peu près dans quelle proportion se trouvent ces bois. Au laboratoire on détermine la quantité d'eau renfermée dans chacun des échantillons prélevés, et on peut déduire des résultats obtenus une indication approchée de l'eau contenue dans le tas entier.

Pour chaque échantillon la détermination de l'eau se fait de la manière suivante : le morceau est coupé en fragments très-petits ; ceux-ci, après avoir été pesés, sont placés dans une capsule de porcelaine, et chauffés à la température de 118 à 120 degrés, soit sur un bain de sable, soit dans une étuve. Après douze heures d'exposition à cette température, on procède à une première pesée, et on chauffe de nouveau pendant plusieurs heures ; la dessiccation ne peut être considérée comme complète que lorsque deux pesées successives donnent des poids identiques. Le bois fortement desséché est très-hygroscopique, ce qui exige que pendant le refroidissement et la pesée on prenne, chaque fois, de grandes précautions pour empêcher que le bois n'absorbe une certaine quantité d'eau atmosphérique.

Carbonisation. — Avec les appareils dont on dispose dans les laboratoires on ne peut opérer la carbonisation que sur des poids très-faibles de bois, et par conséquent sur des *échantillons* ; les résultats obtenus ne se rapportent qu'aux parties des bois sur lesquelles les échantillons ont été prélevés. Il est d'ailleurs impossible de placer le bois dans des conditions analogues à celles de la carbonisation pratique, principalement quand les bois doivent être carbonisés en meules. On ne doit donc pas s'attendre à une concordance, même seulement approximative, entre le rendement en petit et le rendement industriel. L'essai fait au laboratoire, quand bien même on parviendrait à choisir convenablement les échantillons, ne peut pas servir de contrôle à la carbonisation pratique. C'est en suivant avec attention toutes les phases de l'opération qu'on peut reconnaître sa perfection ou

ses défauts, et voir quelles modifications il convient d'apporter aux méthodes usitées dans les diverses localités.

La calcination dans un creuset fermé donne des proportions très-différentes de charbon, suivant qu'on chauffe rapidement au rouge vif, ou qu'on élève progressivement la température ; il en résulte que les nombres obtenus par différents chimistes pour les mêmes bois peuvent s'écarter beaucoup les uns des autres, suivant la manière d'opérer la calcination, et même suivant la forme et les dimensions des fours dont disposent les opérateurs. Les nombres obtenus, pour le rendement en charbon de plusieurs espèces de bois, ne sont comparables que si les calcinations sont faites par la même personne, dans le même four, et dans des conditions identiques.

On comprend facilement, d'après ces observations, qu'il ne faut pas attacher une signification trop absolue aux nombres qui sont portés dans plusieurs traités de chimie pour le rendement du bois en charbon, déterminé au laboratoire ; ce sont simplement des termes de comparaison, quand les expériences ont été convenablement dirigées.

La calcination en elle-même est, du reste, une opération très-simple ; le bois, réduit en copeaux et pesé, est placé dans un creuset de platine muni de son couvercle ; le creuset de platine est mis dans un creuset de terre, et l'intervalle entre les deux couvercles est rempli avec des petits fragments de charbon, destinés à empêcher les gaz oxydants de pénétrer jusqu'au bois. Le creuset de terre est chauffé dans un four de calcination jusqu'au rouge très-vif, température qui doit être maintenue pendant au moins une demi-heure, quand on opère sur 8 à 10 grammes de bois. On laisse refroidir complètement le creuset de platine avant de le sortir du creuset de terre, et on pèse rapidement le charbon obtenu, en se tenant en garde contre ses propriétés hygrométriques.

Dans le tableau des résultats de l'essai il est essentiel de noter si la calcination a été conduite lentement ou rapidement ; dans la plupart des cas il est utile de faire deux fois l'opération dans les conditions les plus opposées, c'est-à-dire en chauffant très-progressivement, et aussi rapidement que possible, afin de poser les limites extrêmes du rendement en charbon, *au laboratoire*, de l'espèce de bois sur laquelle on a opéré.

Pouvoir calorifique. — La chaleur pratiquement utilisable, que le bois peut produire en brûlant, varie avec un grand nombre de circonstances : d'abord avec la nature du bois et avec son état hygrométrique ; ensuite avec la forme des foyers et des fours ; avec la proportion d'air introduite dans l'appareil.

Pour déterminer le pouvoir calorifique du bois, destiné à un usage déterminé, il faudrait faire au laboratoire des séries d'expériences dans lesquelles fussent reproduites toutes les circonstances principales de l'emploi industriel. Cela est généralement impossible, et pour ce motif les essais de pouvoir calorifique, qui peuvent être faits par les chimistes, n'ont qu'un intérêt scientifique : ils servent seulement à faire la comparaison des diverses espèces de bois sous le rapport de la chaleur produite par la combustion complète. Les résultats ne peuvent être comparables que si toutes les expériences sont conduites rigoureusement de la même manière.

Plusieurs procédés ont été proposés pour cette détermination du pouvoir calorifique des bois ; quelques chimistes ont cherché à évaluer le poids de glace fondue par la combustion complète d'une certaine quantité de bois ; d'autres ont évalué l'élévation de température d'un poids d'eau connu. Ces procédés sont d'une application délicate et donnent à peine des résultats comparables, en raison de causes d'erreur trop multipliées, dont il n'est pas possible de se garantir.

On obtient des nombres qui ne sont pas notablement plus inexacts en suivant la méthode suivante, proposée par M. Berthier pour les combustibles en général ; elle consiste à déterminer le poids de la litharge dont la réduction est produite par 1 gramme de bois. Comme l'application en est très-rapide, elle paraît devoir être préférée à toutes celles qui ont été proposées jusqu'à présent.

Cette méthode est fondée sur un principe dont l'exactitude n'est pas nettement démontrée ; il faut admettre que les divers corps combustibles, en se combinant avec l'oxygène et en passant à leur degré d'oxydation le plus élevé, produisent des quantités de chaleur proportionnelles à l'oxygène absorbé. Ce fait paraît avoir été constaté, au moins approximativement, pour l'hydrogène et pour le carbone, et ensuite généralisé pour tous les corps combustibles, principalement composés de carbone et d'hydro-

gène. Si l'on admet le fait comme démontré, il est facile de comparer les pouvoirs calorifiques des divers combustibles en déterminant les quantités de plomb obtenues, en faisant agir le même poids de chacun d'eux sur un grand excès de litharge.

Si les expériences sont faites dans des conditions telles que la totalité des matières combustibles puisse agir facilement sur l'oxyde de plomb, le carbone et l'hydrogène passent à l'état d'eau et d'acide carbonique, les poids de plomb produits sont proportionnels à l'oxygène absorbé, et, par conséquent, aussi aux pouvoirs calorifiques qu'il s'agit de comparer. On peut ensuite calculer avec une certaine approximation la chaleur dégagée, rapportée à l'unité admise, la *calorie* (quantité de chaleur nécessaire pour élever d'une unité la température de 1 kilogramme d'eau), en observant que 1 gramme de carbone pur dégage 7,815 calories, et produit 34 grammes de plomb avec la litharge.

En désignant par P le poids de plomb que donne avec la litharge 1 gramme du combustible proposé, le rapport $\frac{P}{34}$ représente le poids de carbone pur qui dégagerait la même quantité de chaleur, ou, sous le point de vue du pouvoir calorifique, la quantité de carbone équivalente à 1 gramme du combustible; le nombre de calories que produirait 1 gramme de ce combustible est représenté par $\frac{P}{34} \cdot 7,815$.

Pour les bois, l'application du procédé par la litharge présente des difficultés assez grandes, qu'on ne rencontre pas quand il s'agit de combustibles déjà carbonisés : la matière organique commence par se décomposer, et perd par distillation une partie de son hydrogène, et même de son carbone, à une température à laquelle ces produits ne peuvent pas encore agir comme réductifs énergiques sur l'oxyde de plomb. Il en résulte que si on chauffe un peu lentement le mélange de bois avec la litharge en excès, on ne fait pas agir sur l'oxyde métallique la totalité du carbone et de l'hydrogène qui brûleraient, et, par conséquent, produiraient de la chaleur, dans la combustion par l'air atmosphérique. Le poids de plomb produit est trop faible; en le comparant avec celui que produit le charbon pur on en déduit, pour le bois proposé, un pouvoir calorifique inférieur à celui qu'il possède réellement.

On ne peut éviter la perte d'une partie des produits de la distillation du bois qu'en faisant un mélange intime du bois avec la litharge, et en chauffant assez rapidement pour que l'oxyde de plomb soit réduit dès que la distillation du bois commence. On opère de la manière suivante :

Le bois est obtenu très-divisé à l'aide d'une scie très-fine ; on pèse 1 gramme de la sciure, et on la mélange avec 40 grammes de litharge bien pure, récemment fondue, pulvérisée et passée au tamis de soie. Le mélange est placé dans un creuset de terre assez grand pour être rempli seulement à moitié, puis recouvert par environ 15 grammes de litharge. Le creuset, fermé par un couvercle en terre, est placé sur un fromage, dans un four de calcination préalablement chauffé jusqu'au rouge. On emplit le four avec du charbon bien allumé ; le creuset est ainsi porté le plus rapidement possible jusqu'au rouge, et on peut espérer de faire agir sur la litharge la totalité des matières combustibles du bois. Mais la décomposition de la substance organique se faisant assez brusquement, le dégagement des gaz produit un vif bouillonnement, qu'il faut apaiser en soulevant de temps en temps le couvercle du creuset, quand les matières menacent de passer par-dessus les bords. Le bouillonnement ne dure que cinq à six minutes : dès qu'il est apaisé, on chauffe au rouge vif pendant quelques instants, dans le but de rassembler le plomb produit. On peut retirer le creuset du four quand la litharge est en fusion bien tranquille, à la température du rouge vif. Après refroidissement complet, on casse le creuset, et on trouve le plomb formant sous la litharge un culot très-net.

Il faut nettoyer ce culot en le frappant à petits coups sur les bords, avec un marteau et sur une enclume : cela suffit ordinairement pour détacher les lamelles de litharge et les parcelles du creuset, adhérentes au culot. On examine la litharge fondue, et si elle ne contient pas de grenailles, on peut espérer que l'expérience a réussi, et prendre le poids du culot de plomb.

Les causes d'erreur étant difficiles à éviter complètement, il est nécessaire de faire au moins une seconde expérience, et de ne considérer les poids des deux culots comme propres à servir au calcul du pouvoir calorifique que dans le cas où ils offrent une différence moindre que 1 décigramme. Quand la différence entre les deux culots est plus grande, il faut recommencer la fusion

avec de la litharge jusqu'à ce qu'on arrive pour deux essais à des poids concordants. Ce résultat étant obtenu, il est à peu près indifférent de prendre pour le calcul du rapport $\frac{P}{34}$ la moyenne entre les poids des deux culots, ou le poids de l'un d'eux, attendu que l'expérience ne comporte pas une exactitude très-grande.

La plupart des bois desséchés donnent avec la litharge de 12 à 15 grammes de plomb ; le liège en produit 19^{gr},70 (voir le *Traité des essais par la voie sèche*, de M. P. Berthier, t. I, p. 274). La proportion de carbone équivalente à 1 gramme de bois varie ordinairement entre 0^{gr},35 et 0^{gr},44.

Le poids de plomb obtenu par fusion avec la litharge peut donner une indication utile du pouvoir calorifique que possèdent les produits de la distillation, lente ou rapide, du bois. En effet, il est permis de supposer que, si on évaluait séparément la chaleur dégagée par la combustion complète des gaz produits par la distillation, et celle qui proviendrait de la combustion du charbon, résidu fixe de cette même distillation, la somme des deux nombres obtenus différerait très-peu de la chaleur dégagée par la combustion faite sur place du bois lui-même.

Par conséquent aussi, le poids de plomb, donné par la fusion avec la litharge de 1 gramme de bois, doit être à peu près égal à la somme des poids de plomb qui seraient produits, si on faisait agir sur la litharge, d'un côté le résidu, et de l'autre côté les produits de la distillation. Il est facile de calculer, ou de déterminer directement, la quantité de plomb que donnerait le charbon produit par la distillation de 1 gramme de bois ; en retranchant ce nombre de celui qui est obtenu par l'action du bois lui-même, on a le poids de plomb que donneraient les produits volatils de la distillation. En divisant ce nombre par 34, on a la proportion de carbone pur équivalant aux matières volatiles au point de vue du pouvoir calorifique.

Par ces expériences très-simples, on peut, jusqu'à un certain point, se rendre compte des variations que présentent la combustibilité et l'énergie calorifique des produits volatils de la distillation, quand on opère lentement ou rapidement, ou quand on se sert de bois plus ou moins desséchés. Elles peuvent également servir à comparer les bois de natures différentes, sous le rapport du pouvoir calorifique des matières volatiles, et fournir

à la pratique des données précieuses sur la convenance de distiller lentement ou rapidement telle ou telle espèce de bois, dans les appareils où l'effet utile principal est produit par les flammes.

Observations. — Dans le traitement du bois par la litharge, on est exposé à commettre des erreurs qui peuvent être très-fortes ; il est important d'en signaler les deux causes principales : la première est la distillation partielle du bois à une température trop basse pour qu'il y ait action réductrice sur la litharge ; la seconde est la réduction d'une certaine quantité de l'oxyde de plomb par les gaz en mouvement dans le foyer, réduction qui a lieu quand le feu n'est pas convenablement réglé.

Le seul moyen d'éviter, ou du moins de rendre très-faible, la première de ces deux causes d'erreur, est de chauffer le creuset aussi rapidement que le permet le bouillonnement qui se produit au commencement de la fusion. Ce moyen n'est pas parfaitement certain, et on n'est jamais sûr d'avoir fait agir toutes les matières combustibles sur la litharge : on doit donc toujours craindre d'obtenir moins de plomb métallique que ne devrait en donner le bois sur lequel on opère.

La seconde cause d'erreur peut être écartée beaucoup plus facilement : en ne mettant dans le four que des fragments de charbon un peu gros, en ayant soin de les espacer les uns des autres, on assure à l'air arrivant par la grille un passage facile ; l'air est en excès dans le four pendant toute la durée de l'expérience, et les gaz ne sont pas réductifs. Cette précaution dans la conduite du feu est rendue nécessaire par la facilité avec laquelle l'oxyde de plomb est réduit par les gaz. Dans un four contenant des charbons un peu tassés, il se produit toujours de l'oxyde de carbone, dont la présence dans le four suffit pour opérer dans le creuset la réduction d'une quantité notable de litharge.

A ces deux causes d'erreur qui tendent à agir en sens contraire, il faut ajouter encore celles qui peuvent provenir d'un mélange insuffisant du bois avec l'agent d'oxydation, et de la volatilité du plomb. Ces deux causes sont relativement secondaires, c'est-à-dire qu'un chimiste habile peut les éviter à peu près complètement, en prenant les soins convenables pour faire le mélange, en ne chauffant que juste assez fort, et assez longtemps, pour déterminer la combustion du bois et pour réunir le plomb produit.

De ces observations il résulte que si la fusion du bois avec la

litharge est bien conduite, on est exposé à trouver moins de plomb que ne devrait en donner l'échantillon proposé, et, en même temps, qu'on doit répéter l'expérience au moins deux fois, afin d'avoir une espèce de vérification du résultat obtenu. La concordance entre les poids des deux culots de plomb, réunie à la certitude que toutes les précautions nécessaires ont été prises, indique principalement qu'on a réussi à se mettre à l'abri de quelques-unes des causes d'erreur, de celles qui proviennent : des gaz du foyer ; d'un mélange imparfait du bois avec la litharge ; d'une volatilisation notable du plomb métallique. Mais elle ne suffit pas pour convaincre le chimiste qu'aucune perte n'a été faite par suite de la distillation trop rapide du bois ; elle n'est donc pas une vérification absolue de l'exactitude des résultats. Les poids des deux culots peuvent encore être trop faibles, et leur concordance peut résulter de ce que, dans deux expériences, le feu aura été conduit de la même manière.

La détermination du pouvoir calorifique du bois par la méthode précédente laisse donc toujours une incertitude ; dans le plus grand nombre des cas, le poids de plomb obtenu étant trop faible, on est porté à estimer trop bas le pouvoir calorifique du bois, et, par conséquent, celui des produits volatils de la distillation ; car, pour le charbon lui-même, il ne peut y avoir aucune erreur appréciable.

Incinération. — Les diverses parties des arbres contiennent des proportions très-variables des matières minérales, qui forment, après la combustion, les *cendres* du bois. Les combinaisons dans lesquelles entrent ces matières minérales sont détruites, ou profondément modifiées, pendant la combustion ; en sorte que l'examen analytique des cendres ne peut fournir aucune indication sur la composition des sels que renferme le bois lui-même. Elle sert seulement à évaluer approximativement la répartition de ces sels dans les diverses parties du même arbre, et à montrer quelles sont les substances minérales que les plantes de nature différente puisent de préférence dans les terrains.

Au point de vue des recherches scientifiques, il peut être utile de déterminer la proportion et la composition des cendres, et, dans ce cas, on opère sur des échantillons choisis avec les soins convenables. Pour les usages industriels du bois, la détermination des cendres n'offre pas ordinairement un grand intérêt, parce qu'elles sont en très-petite proportion et n'influent pas

d'une manière notable sur l'emploi du bois lui-même ; on n'a besoin de s'en occuper que lorsqu'il s'agit d'apprécier la qualité du charbon. Dans ce cas on se trouve encore en présence d'une très-grande difficulté : on ne sait pas comment prélever, dans un tas de bois considérable, une prise d'essai qui puisse représenter le tas tout entier ; de même que, pour la détermination de l'eau hygrométrique, on est obligé de n'opérer que sur un certain nombre d'échantillons, et d'évaluer ensuite approximativement, d'après les résultats obtenus, la nature, la composition et la quantité des cendres minérales, que donnerait la combustion du tas proposé.

Pour chaque échantillon l'incinération est faite avec les précautions suivantes :

On pèse exactement un poids un peu considérable de bois, de 150 à 200 grammes ; on le divise en morceaux très-petits et on les brûle sous le moufle, dans une capsule de platine ou même dans une capsule de porcelaine. On chauffe très-lentement au rouge sombre, on ne dépasse pas cette température tant qu'il se produit encore des flammes. La combustion du charbon peut être bien complète au-dessous du rouge vif. Il est important de chauffer le moins possible, pour éviter l'agglomération des cendres, qui sont fréquemment alcalines, et leur action sur le platine et surtout sur la couverture de la porcelaine. Dès que tout le charbon est brûlé, on retire la capsule du moufle, on pèse rapidement les cendres, et on les soumet à l'analyse.

La proportion des cendres est, en général, inférieure à 0,2 pour 100 pour le corps des arbres et pour les branches ; elle s'élève à 0,6 et même jusqu'à 1 pour 100 dans l'écorce, et dans quelques espèces, comme le mûrier blanc.

Les cendres contiennent presque toujours de la chaux ; cette base se trouve en partie à l'état caustique et en partie à l'état de carbonate, suivant la température à laquelle la combustion a été terminée. En raison de cet état chimique variable de la chaux, on n'obtient pas le même poids pour les cendres et pour le même échantillon, quand on opère seulement au rouge sombre, ou bien quand on achève l'incinération à une température plus élevée, suffisante pour déterminer la décomposition du carbonate de chaux. On peut se rendre compte de l'influence de la température (pendant l'incinération) sur le poids des cendres, en

discutant les résultats de leur analyse, et en calculant approximativement la proportion de chaux qui existe à l'état caustique et à l'état de carbonate.

Lorsqu'on cherche à faire la comparaison des quantités de cendres, données par différents bois, il faut préalablement faire subir aux poids trouvés par l'incinération une correction relative à l'état chimique variable d'une partie de la chaux. Au lieu de faire cette correction par le calcul, on peut l'obtenir par une opération très-simple, par une calcination à température assez élevée pour décomposer tout le carbonate de chaux ; on pourrait encore rendre comparables les poids des cendres en ayant soin de ne jamais dépasser le rouge sombre pendant les incinérations ; alors on peut espérer de ne pas décomposer le carbonate de chaux. Dans tous les cas, il est indispensable de spécifier à quel état chimique la chaux a été ramenée pour la comparaison des proportions de cendres que laissent les bois de nature différente. La magnésie n'oblige pas, comme la chaux, à faire des corrections, d'abord parce qu'elle entre toujours en proportion bien plus faible dans les cendres, ensuite parce que son carbonate ne résiste pas au rouge sombre.

Composition des cendres. — Les cendres des bois ont une composition très-complexe ; elles renferment, comme acides : l'acide carbonique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, la silice, et comme bases : la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse. Elles renferment presque toujours du chlore, et quelquefois du brome et de l'iode. Pour ces trois derniers corps on ne retrouve dans les cendres qu'une fraction de ceux qui existent dans les plantes ; une grande partie doit être chassée pendant l'incinération. La même observation peut s'appliquer au soufre et au phosphore, qui se trouvent probablement dans les plantes à des états chimiques différents des sulfates et des phosphates fixes, qu'on dose dans les cendres ; la distillation qui précède ou qui accompagne la combustion doit, ou du moins peut, en volatiliser une partie. Le dosage de la silice dans les cendres ne donne pas non plus la totalité du silicium existant dans les plantes ou dans les arbres ; la silice très-divisée est un corps extrêmement léger, très-facilement entraînable par les gaz ; la distillation de la matière organique doit en faire perdre une fraction notable.

Il résulte de ces observations que, lorsqu'on examine les cendres végétales, il faut se rappeler que leur composition ne donne aucune indication sur l'état chimique des diverses substances minérales dans les bois, et que, de plus, on ne retrouve pas dans les cendres la totalité des substances de cette nature que renferment les bois.

On trouvera dans le *Traité des essais par la voie sèche*, de M. P. Berthier, vol. I, p. 262, la composition des cendres d'un grand nombre d'espèces de bois.

CHARBON DE BOIS.

Le charbon conserve, sous un moindre volume, la forme et la structure du bois qui l'a produit; il est toujours très-poreux, facilement inflammable, et peut absorber des volumes considérables des divers corps gazeux; il est très-hygroscopique et condense rapidement dans ses pores 10 et même 15 pour 100 de son poids d'eau quand il est exposé à l'air humide. Toutes ces propriétés sont variables avec la nature des bois, avec le mode de carbonisation, et avec les conditions dans lesquelles le charbon a été placé depuis sa production.

Les charbons de bois livrés par le commerce ou employés dans les usines brûlent presque toujours en produisant une flamme bleuâtre plus ou moins prononcée : cette flamme doit être attribuée à des causes différentes, suivant la disposition du foyer. Quand le charbon occupe sur la grille une hauteur assez faible, et quand l'air en excès peut venir en contact avec la surface de tous les morceaux, la combustion directe transforme le carbone en acide carbonique; la flamme ne peut être attribuée qu'aux produits volatils, qui proviennent de la décomposition des matières organiques que contient encore le charbon, incomplètement carbonisé. Les charbons obtenus en vases clos donnent toujours plus de flamme que ceux produits en meules.

Quand, au contraire, le foyer étant un peu profond, et renfermant une certaine épaisseur de charbon porté au rouge, en petits fragments fortement tassés, l'air arrive en quantité insuffisante, ou bien avec une vitesse trop faible pour se frayer un passage facile entre tous les morceaux, une autre cause peut concourir à

la production de la flamme. Dans ce cas, en effet, la combustion directe, avec production d'acide carbonique, n'a lieu qu'auprès de la grille, ou plus généralement près du point d'arrivée de l'air. L'acide carbonique en contact avec les charbons rouges est transformé en oxyde de carbone, partiellement ou en totalité : la flamme observée à la surface du combustible est alors produite par l'oxyde de carbone, en même temps que par les gaz hydrogénés, provenant de la distillation des matières organiques, que renferme le charbon lorsque la carbonisation n'a pas été complète.

Quand sur une masse un peu grande de charbon en pleine combustion on fait arriver, ou lorsqu'on lance par une buse, de l'air mélangé de vapeur d'eau, la flamme est toujours plus vive à la surface du combustible ; alors, en effet, la décomposition de l'eau par le carbone produit de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et même de l'hydrogène carboné, tous corps gazeux susceptibles de s'enflammer au contact de l'air.

Usages industriels. — Dans les opérations métallurgiques, le charbon de bois est généralement employé pour produire, par sa combustion en un point déterminé d'un four ou d'un haut fourneau, une température extrêmement élevée, et pour donner lieu à des actions réductives énergiques, soit par son contact même, soit par l'oxyde de carbone qui existe toujours en forte proportion à une petite distance de la tuyère. Ces deux effets qu'on cherche à produire, *élévation de température* et *réduction*, dépendent principalement de la disposition des appareils et de la manière dont l'opération est conduite ; ils varient également dans chaque cas spécial avec la nature du charbon employé, et avec la grosseur des morceaux ; mais ces variations ne peuvent être étudiées que dans les usines ; elles sortent entièrement du domaine de l'analyse.

Les cendres du charbon de bois, principalement alcalines et calcaires, sont en proportion très-variable et généralement très-faible, de 1 à 3 pour 100, exceptionnellement jusqu'à 6 pour 100. Elles sont ordinairement peu nuisibles, quelquefois même elles sont utiles pour la fusion des gangues des minerais. Elles peuvent nuire à la qualité du métal produit dans l'opération, quand elles renferment de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique en quantité notable : en tout cas, elles ne peuvent contribuer ni à la production de chaleur ni aux actions réductrices. Il en est

de même de l'eau hygrométrique que contient toujours le charbon, et qui est expulsée bien avant que le charbon puisse exercer ses actions utiles.

On cherche ordinairement en métallurgie à n'employer que du charbon bien carbonisé, dans lequel la matière organique a été presque complètement décomposée ; car, pour ceux qui ne sont pas dans ce cas, la distillation doit s'achever dans l'appareil, et les gaz qui en proviennent ne sont pas toujours utilisés, ou du moins ne remplissent pas complètement le but qu'on cherche à atteindre.

La proportion des matières volatiles que renferme le charbon, et même leur composition approximative, sont des éléments importants à connaître, de même que la quantité d'eau hygrométrique et la proportion des cendres.

De ces considérations générales, il résulte que l'examen du charbon, au point de vue métallurgique, exige des connaissances pratiques très-étendues, et que sa valeur véritable pour une opération déterminée ne peut être appréciée que dans les usines, mais en même temps qu'on peut obtenir au laboratoire des indications extrêmement utiles, en déterminant l'eau hygrométrique, les matières volatiles et les cendres.

Les matières volatiles peuvent agir dans certains appareils métallurgiques comme gaz réductifs ; leur énergie réductrice peut être évaluée au laboratoire par leur action sur la litharge, et cette évaluation très-simple a plus d'intérêt pratique que la connaissance exacte de leur composition. Au lieu de faire agir sur la litharge les matières volatiles, obtenues par calcination à température très-élevée, il est plus simple de déterminer la quantité de plomb que le charbon lui-même donne avec la litharge, et de calculer le poids de carbone pur équivalent ; il est ensuite très-facile d'en déduire la proportion qui correspond aux matières volatiles.

L'examen d'un charbon au laboratoire exige donc les opérations suivantes :

- 1° Une dessiccation pour évaluer l'eau hygrométrique ;
- 2° Une calcination dans un creuset fermé, servant à déterminer la proportion des matières volatiles, et donnant comme résidu le carbone fixe et les matières minérales calcinées ;
- 3° Une incinération qui donne les cendres, dont on doit faire l'analyse après la pesée ;

4° Une fusion avec la litharge, pour déterminer le pouvoir calorifique du charbon et calculer l'énergie réductrice des matières volatiles.

Ces opérations ne peuvent être faites que sur des quantités très-petites de charbon, et par suite on rencontre ici la même difficulté que pour le bois, le choix de la prise d'essai représentant exactement un tas plus ou moins considérable de charbon, provenant assez fréquemment de la carbonisation de plusieurs essences différentes. A cet égard il est impossible de tracer une marche générale, les précautions à prendre doivent varier avec les divers cas qui se présentent.

Usages divers. — Le charbon de bois est employé pour la fabrication de la poudre, pour divers usages domestiques : on fabrique maintenant, sous le nom de *charbon de Paris*, des cylindres ayant à peu près les dimensions des beaux morceaux de charbon de bois, et contenant des fragments très-petits de combustibles de toute nature, mélangés avec une forte proportion de matières terreuses, agglomérés par des procédés variables ; l'avantage que présente ce charbon artificiel est de brûler lentement et sans s'éteindre dans un courant d'air peu rapide, en dégageant peu de chaleur.

Il convient parfaitement pour la cuisine, et peut être appliqué avec succès dans les laboratoires aux évaporations et aux distillations lentes.

Le charbon destiné à la fabrication de la poudre est préparé d'une manière spéciale ; généralement la carbonisation est faite à une température moins élevée que dans les meules, dans lesquelles on produit le charbon pour les usages de la métallurgie. Ses qualités ne peuvent être appréciées sûrement que par la pratique : on ne l'essaye au laboratoire que pour vérifier si le degré de carbonisation a été convenable, pour déterminer l'eau hygrométrique qu'il a pu absorber, depuis sa fabrication jusqu'au moment de l'emploi, et pour constater qu'il renferme une proportion très-faible de cendres. Pour cela on le soumet aux trois premières opérations indiquées précédemment : la détermination du pouvoir calorifique par fusion avec la litharge ne présente pas un grand intérêt.

Les charbons naturels ou artificiels, employés dans les laboratoires ou pour les usages domestiques, doivent être essayés de

la même manière que ceux qui sont destinés aux appareils métallurgiques, mais il n'est pas utile de faire l'analyse des cendres, dont la composition n'a aucune importance.

DESSICCATION.— La détermination de l'eau hygrométrique, contenue dans un échantillon de charbon de bois, présente une grande difficulté, en raison de l'énergie avec laquelle le charbon retient l'eau qu'il a déjà absorbée, en raison aussi de la rapidité avec laquelle il attire la vapeur d'eau atmosphérique.

Pour obtenir la dessiccation parfaite il faut chauffer le charbon jusqu'à 150 degrés, et le maintenir pendant quelque temps à cette température; le charbon desséché doit être pesé tout de suite après son refroidissement. On évite en grande partie l'absorption de l'eau atmosphérique en opérant la dessiccation dans un creuset de platine, muni de son couvercle, et préalablement taré, et en pesant le charbon dans le creuset dès que celui-ci est revenu à la température ordinaire. Mais pour se mettre entièrement à l'abri de la cause d'erreur qui résulte de la propriété qu'a le charbon desséché d'absorber rapidement l'humidité de l'air, il est indispensable de laisser refroidir le creuset dans une atmosphère parfaitement sèche, et de le peser sur une balance renfermée dans une cage vitrée, contenant de la chaux caustique.

L'état hygrométrique du charbon est très-variable; le même fragment perd ou absorbe en très-peu de temps une proportion d'eau très-notable, suivant qu'il est placé dans une chambre plus ou moins humide. Pour ce motif, il est essentiel de noter dans quelles conditions ont été pris et conservés les échantillons sur lesquels on opère, afin de savoir de quelle manière interpréter les résultats obtenus.

Quand le charbon a été gardé pendant plusieurs jours dans une chambre bien sèche, il ne retient pas plus de 4 à 5 pour 100 d'eau hygrométrique; conservé dans une cave très-humide, il contient jusqu'à 18 et même 20 pour 100 d'eau.

Observation. — La dessiccation du charbon de bois doit être faite très-lentement; sans cette précaution, c'est-à-dire si on chauffe brusquement à 150 degrés, on détermine une réaction entre le carbone et une partie de l'eau; la perte obtenue dans l'expérience est trop forte. Le charbon qui a été mouillé et celui

qui est resté longtemps à l'humidité exigent plus de précautions que le charbon conservé dans les conditions ordinaires.

MATIÈRES VOLATILES. — On fait ordinairement la détermination des matières volatiles aussitôt après la dessiccation, en opérant sur la même partie de l'échantillon, et dans le même creuset. La calcination doit être faite au rouge très-vif, et cette température doit être maintenue pendant une demi-heure au moins; aussi est-il indispensable de placer le creuset de platine dans un creuset de terre; et d'interposer entre les deux couvercles des fragments de charbons; ils sont destinés à empêcher l'air en mouvement dans le foyer de venir brûler une partie du charbon dans le creuset de platine. Après une demi-heure de feu très-vif on peut admettre que toutes les matières volatiles sont expulsées; on retire le creuset du feu, puis on pèse le creuset de platine dès qu'il est suffisamment refroidi, en employant les mêmes précautions que pour la pesée qui donne l'eau hygrométrique.

La proportion des matières volatiles est naturellement très-variable avec la nature des bois, et surtout avec le mode de carbonisation. Ainsi le charbon de bois de bourdaine, préparé pour la fabrication de la poudre fine, donne jusqu'à 40 pour 100 de perte par calcination; le charbon provenant de menues branches, préparé en vases clos, contient jusqu'à 20 pour 100 de matières volatiles; les charbons fabriqués en meules avec les soins convenables en renferment de 6 à 10 pour 100, rarement jusqu'à 15 pour 100.

Remarque. — On se dispense quelquefois de faire successivement une dessiccation et une calcination; on se borne à déterminer sur le charbon, tel qu'il est remis au laboratoire, la perte éprouvée au rouge vif; c'est le nombre ainsi obtenu qui est porté au tableau de l'analyse sous le titre de *matières volatiles*: il comprend en même temps l'eau hygrométrique, et les substances organisées volatilissables que la carbonisation a laissées dans le charbon. Cette manière d'opérer présente plusieurs inconvénients: en premier lieu, elle ne permet pas d'apprécier, même approximativement, si la carbonisation a été bien conduite, et quelle proportion d'eau hygrométrique le charbon a pu absorber depuis la sortie de la meule ou du four; en second lieu, le poids de charbon fixe obtenu est notablement inférieur à celui que don-

neraient la dessiccation et la calcination faites successivement sur le même fragment, à moins qu'on n'ait l'attention de chauffer très-lentement dans le commencement de la calcination. La raison de cette différence a été exposée précédemment, l'eau hygrométrique agit partiellement sur le carbone quand la température est élevée un peu rapidement.

Les charbons imparfaitement carbonisés, préalablement bien desséchés avant la calcination, ne donnent pas non plus le même poids de résidu fixe quand on les chauffe lentement et rapidement; cela tient au mode de décomposition de la matière organique qui varie avec la rapidité de l'élévation de la température; on obtient toujours moins de résidu fixe quand on chauffe brusquement au rouge: il est donc essentiel de se rapprocher autant que possible, dans l'expérience faite au laboratoire, des conditions dans lesquelles le charbon sera placé lors de son emploi métallurgique ou industriel.

Les mêmes précautions ne sont plus également nécessaires quand il s'agit de charbons carbonisés à peu près complètement, parce que la décomposition de la petite quantité de matière organique qu'ils renferment, et qui a été déjà exposée à une chaleur très-forte, est à peu près indépendante de la rapidité de la calcination.

INCINÉRATION. — On peut incinérer le charbon en fragments de petites dimensions, il n'est pas besoin de le réduire en poussière; il vaut même beaucoup mieux opérer sur des morceaux que sur le charbon pulvérisé, parce que les grains les plus fins de la poussière sont facilement entraînés hors de la capsule. La combustion n'exige pas une température élevée, elle réussit très-bien sur la lampe à alcool à courant d'air forcé, mais il est toujours plus commode de la faire sous le moufle. Quand tout le carbone est brûlé, on pèse les cendres et on les soumet à l'analyse.

Les cendres contiennent toujours de la chaux combinée avec divers acides, notamment avec l'acide carbonique; à la température à laquelle se fait ordinairement l'incinération, le carbonate de chaux est partiellement décomposé, en sorte que le poids obtenu est un peu variable avec la température. Pour comparer les cendres données par différents charbons, il est essentiel de décomposer complètement le carbonate de chaux par une forte calcination

précédant la pesée, ou bien de calculer, d'après l'analyse, quel poids auraient eu les cendres si le carbonate n'avait pas été partiellement décomposé.

La proportion ordinaire des cendres dans les charbons les plus employés en métallurgie varie entre 3 et 5 pour 100; les charbons des écorces en renferment une quantité bien plus grande; elle peut s'élever à 25 pour 100. Le *charbon de Paris* laisse à l'incinération de 20 à 45 pour 100 de cendres.

POUVOIR CALORIFIQUE. — La fusion du charbon de bois parfaitement porphyrisé avec la litharge en excès donne, pour son pouvoir calorifique, des résultats plus certains que ceux obtenus avec le bois; on n'a plus à craindre, au moins dans la plupart des cas, que les matières volatiles se dégagent sans agir sur l'oxyde métallique; ces matières ne commencent à se dégager qu'à une température assez élevée, à laquelle l'action des corps combustibles sur l'oxyde de plomb est certainement complète.

On opère sur 1 gramme de charbon réduit en poudre très-fine, intimement mélangé avec 50 grammes de litharge, récemment fondue et pulvérisée, et on prend toutes les précautions indiquées précédemment pour le bois. Le poids du plomb obtenu divisé par 34 (poids de plomb que donnerait 1 gramme de carbone pur) indique assez exactement la proportion de carbone équivalente à l'unité de poids du charbon proposé. La plupart des charbons faits en meules donnent de 28 à 31 grammes de plomb, et leur pouvoir calorifique équivaut à celui des 82 à 90 centièmes de leur poids de carbone pur.

Le poids P du plomb obtenu avec la litharge permet d'évaluer approximativement le pouvoir réductif des matières volatiles. On commence par calculer la proportion de *carbone fixe*, en retranchant du poids du résidu de la calcination le poids des cendres calcinées: soit p ce nombre. La différence $\frac{P}{34} - p$ représente le carbone équivalent aux matières volatiles pour les actions réductives, et par conséquent aussi pour le pouvoir calorifique.

TABLEAU DE L'ESSAI. — Les résultats obtenus sont réunis dans le *tableau de l'essai* dont la forme est la suivante: les nombres indi-

qués sous les titres A, B se rapportent à des charbons de chêne et d'aulne de Pontgibaud.

	A	B
Eau hygrométrique.....	0,060	0,065
Matières volatiles.....	0,094	0,075
Cendres calcinées.....	0,020	0,017
Carbone fixe.....	0,826	0,843
	1,000	1,000
Plomb donné par la litharge.....	50 grammes.	30 ^{sr} ,650
Carbone équivalent à 1 de charbon.....	0 ^g ,882	0 ,900
Carbone équivalent aux matières volatiles..	0 ,056	0 ,057

TOURBE.

La tourbe est le produit de la décomposition des plantes accumulées dans des endroits marécageux, et paraît devoir être rapportée à la période géologique actuelle. Elle existe dans un très-grand nombre de localités, dans les terrains peu élevés aussi bien que dans les montagnes, partout où la configuration du sol a permis jadis, ou permet encore, des successions périodiques de végétation herbacée très-active et d'immersion sous des eaux stagnantes.

Dans toutes les tourbières exploitées on a trouvé le combustible en bancs horizontaux, plus ou moins puissants, séparés par des lits de sable ou de limon ; sous le rapport de la texture, les tourbes offrent de grandes variétés : les unes présentent les tiges de plantes encore reconnaissables ; dans les autres, au contraire, la décomposition des matières organisées est presque complète.

Les tourbes sont ordinairement exploitées au *louchet*, instrument qui donne aux fragments extraits la forme de briquettes à peu près régulières ; celles-ci contiennent une énorme porportion d'eau, qu'on laisse évaporer lentement à l'air pendant plusieurs mois avant de livrer le combustible à la consommation. Par cette dessiccation très-lente la tourbe diminue beaucoup de volume ; le retrait est ordinairement des deux tiers, mais peut s'élever jusqu'aux quatre cinquièmes du volume primitif.

Les tourbes sont presque toujours très-hétérogènes, car elles renferment les débris de plantes très-diverses, à des états variables de décomposition, mélangés avec des matières terreuses.

Quand ces dernières paraissent être en petite quantité, la tourbe peut être employée après une simple dessiccation à l'air ; mais il n'en est pas de même pour les tourbes très-chargées de matières terreuses, surtout pour celles qui sont destinées aux usages métallurgiques : il faut leur faire subir une véritable préparation mécanique, nécessairement variable avec la texture de la tourbe elle-même, et avec la nature et la grosseur des grains des matières terreuses qu'il s'agit de séparer. La tourbe lavée, desséchée lentement à l'air, présente une texture généralement très-compacte ; elle peut ordinairement produire dans les foyers une température plus élevée que celle qu'on doit attendre de la tourbe non lavée.

Les diverses qualités de tourbes contiennent, du reste, à peu près les mêmes matières en proportions variables : de l'eau hygrométrique ; des substances organiques riches en carbone ; des sels divers provenant de la sève ou de la constitution même des plantes ; du sable quartzeux, de l'argile ferrugineuse ou calcaire, plus rarement des pyrites et du sulfate de chaux, matières qui se sont déposées sous les eaux soit pendant, soit après les périodes de végétation.

Chauffée progressivement à l'abri du contact de l'air, la tourbe se comporte à peu près comme le bois ; elle laisse d'abord dégager seulement de l'eau, elle se décompose ensuite en partie, et donne des produits variables avec le mode d'élévation de la température : le résidu fixe est presque toujours assez fortement aggloméré, et présente quelquefois une solidité comparable à celle du charbon de bois ; sa proportion est moins forte quand on a chauffé rapidement que dans le cas où le feu a été conduit avec lenteur.

Mise dans un foyer contenant du charbon bien allumé, la tourbe s'enflamme plus difficilement que le bois, et brûle un peu plus lentement : sa combustion est toujours accompagnée d'une odeur très-désagréable et tout à fait caractéristique.

La tourbe qui renferme très-peu de matières terreuses, chargée sur la grille des fours à réverbère, donne dans le foyer et sur la sole une température supérieure à celle qu'on peut obtenir avec le bois non desséché : elle peut être employée pour les opérations de la métallurgie du fer, le *puddlage* et le *réchauffage* ; mais dès qu'elle contient une proportion un peu forte de matières terreuses,

la combustion devient plus difficile, la quantité de chaleur produite dans un temps donné est plus faible ; les cendres, trop abondantes, engorgent la grille qu'il faut *piquer* presque à chaque instant, et l'emploi de la tourbe en métallurgie devient incommode ou même impossible. Les tourbes lavées, plus compactes et moins chargées de matières terreuses que les tourbes non lavées, se prêtent mieux en général aux opérations métallurgiques et industrielles. Dans les foyers domestiques, sous un appel d'air peu énergique, la tourbe brûle assez lentement et produit une flamme courte et moins brillante que celle du bois.

La carbonisation des tourbes *en meules* n'a pas donné jusqu'à présent de bons résultats : on n'a pu la réussir que dans des fours en maçonnerie ; le rendement le plus ordinaire en charbon est de 35 à 40 pour 100 en volume, et de 25 à 30 pour 100 en poids : quand l'opération est bien conduite, on obtient plus de charbon avec la tourbe qu'avec le bois, mais il est toujours bien plus chargé de matières terreuses.

Les cendres que produit la combustion complète de la tourbe sont ordinairement pulvérulentes : elles contiennent les mêmes corps que les cendres des plantes, et, de plus, en proportion souvent considérable, les matières terreuses apportées par les eaux sous lesquelles la tourbe s'est formée. Ce sont principalement : du sable quartzéux en grains plus ou moins fins ; de l'argile quelquefois ferrugineuse ; du calcaire ou plus rarement de la dolomie ; du sulfate de chaux ; des pyrites. Ces matières sont partiellement altérées pendant la combustion, et les cendres contiennent des silicates, dont les bases sont l'alumine, la chaux, l'oxyde de fer, les alcalis ; de l'oxyde de fer ; de la chaux et de la magnésic à l'état caustique ; du sulfate de chaux ; des sels alcalins en petite quantité ; et enfin du carbonate de chaux, quand la température n'a pas été poussée jusqu'au rouge vif. Les cendres renferment ordinairement trop peu d'alcalis et d'acide phosphorique pour qu'il soit possible d'en déterminer la proportion avec quelque exactitude ; mais la présence de ces corps a été constatée par tous les chimistes qui ont fait avec soin les analyses des cendres de tourbe.

EXAMEN DES TOURBES AU LABORATOIRE. — Les tourbes, brutes ou lavées, livrées aux usines ou aux consommateurs, sont loin d'être

homogènes, et il est à peu près impossible de prélever, sur un tas un peu considérable, une prise d'essai qui représente approximativement le tas tout entier : on ne peut arriver à des résultats un peu probables qu'en multipliant les essais sur des échantillons convenablement choisis. Il faut, du reste, pour chaque échantillon, opérer comme pour les bois, c'est-à-dire :

Déterminer la proportion d'eau hygrométrique par dessiccation;

Evaluer la perte par calcination à l'abri du contact de l'air ;

Faire l'incinération et peser les cendres.

Ces trois opérations suffisent parfaitement pour les tourbes destinées aux usages domestiques, ou même pour celles qui doivent être employées au chauffage des appareils à vapeur. L'analyse des cendres, et la détermination du pouvoir calorifique, par fusion avec de la litharge, sont indispensables quand il s'agit d'utiliser les tourbes en métallurgie. Il faut même avoir soin de calculer la proportion de carbone pur équivalant aux matières volatiles, afin de pouvoir se rendre compte, au moins par comparaison de différentes tourbes entre elles, du degré de chaleur qu'on peut attendre des flammes à une certaine distance du foyer. Ces deux opérations sont encore essentielles quand il est nécessaire d'apprécier l'influence du lavage sur la qualité de la tourbe.

Le lavage sépare une partie des matières terreuses, et fait perdre en même temps une fraction très-notable de la substance utile ; il faut pouvoir comparer au poids de la tourbe brute employée, à la proportion des matières utiles et inutiles qu'elle renferme, le poids de la tourbe obtenue par le lavage et sa valeur comme combustible. Ceci n'est, du reste, qu'un côté de la question : le prix de revient et le prix auquel il est possible de vendre la tourbe lavée auront toujours, aux yeux des industriels, une importance beaucoup plus grande que toutes les opérations de laboratoire, qui leur permettent seulement de se rendre compte au point de vue théorique des résultats obtenus par le lavage.

Il est inutile de décrire de nouveau les opérations indiquées ci-dessus ; elles sont conduites comme lorsqu'il s'agit d'examiner le bois ; elles présentent les mêmes difficultés, exigent les mêmes précautions ; il suffira de donner d'une manière générale les limites entre lesquelles sont compris ordinairement les proportions d'eau hygrométrique, de matières volatiles, de carbone fixe, de cen-

dres, et le pouvoir calorifique des tourbes elles-mêmes et des matières volatiles.

Eau hygrométrique. — Les tourbes simplement desséchées à l'air retiennent des quantités d'eau hygrométrique très-variables avec leur texture et surtout avec les circonstances atmosphériques. Dans les temps très-chauds et très-secs, la tourbe compacte ne perd pas plus de 10 pour 100 de son poids par dessiccation ; après plusieurs mois pluvieux, la tourbe à texture un peu lâche retient jusqu'à 25 pour 100 d'eau hygrométrique : ces nombres peuvent être considérés comme des limites extrêmes.

Matières volatiles. — La plupart des tourbes, préalablement desséchées à une température supérieure à 100 degrés, perdent par calcination de 40 à 50 pour 100 de matières volatiles, dont la richesse en carbone dépend beaucoup de la rapidité avec laquelle la calcination est conduite. Dans le cas d'une calcination rapide, le carbone équivalant aux matières volatiles varie entre 10 et 26 pour 100 du poids de la tourbe desséchée à l'air ; mais ce chiffre 26 pour 100 est une limite supérieure, et s'applique seulement aux tourbes très-pures et presque sèches.

Carbone fixe. — Le carbone fixe qui, mélangé avec les matières terreuses, constitue le résidu fixe de la calcination, ou le charbon de tourbe, est en proportion extrêmement variable ; ainsi, pour les tourbes françaises, les essais faits jusqu'à présent ont donné depuis 14 jusqu'à 39 pour 100 de carbone fixe, les tourbes étant calcinées dans l'état sous lequel elles sont livrées à la consommation, et la calcination étant conduite très-rapidement.

La détermination du carbone fixe présente pour les tourbes une incertitude qui ne se rencontre pas quand on examine les bois. On déduit le carbone en retranchant du poids du charbon celui des cendres calcinées : or, quand les tourbes sont mélangées de sulfate de chaux, ce qui arrive assez fréquemment, ce sulfate est décomposé presque entièrement par le charbon pendant la calcination, et transformé en sulfure de calcium ; on pèse donc dans le charbon le carbone, plus les matières terreuses renfermant le sulfure de calcium au lieu du sulfate de chaux. Après la combustion sous le moufle, les cendres contiennent le sulfate de chaux, lequel n'est décomposé qu'en proportion variable pendant la calcination des cendres, qui doit précéder leur pesée : ce sel est préservé de l'action du quartz et de l'argile par la chaux libre provenant du

carbonate de chaux, quand la tourbe contient beaucoup de calcaire ; dans le cas contraire, la décomposition du sulfate de chaux peut être complète. Il ne saurait donc y avoir égalité de poids entre les cendres et les matières terreuses contenues dans le résidu de la calcination de la tourbe, quand cette dernière renferme du sulfate de chaux. Cette cause d'incertitude s'ajoute à celle qui provient des variations importantes que subit la décomposition de la matière organique avec la rapidité de la calcination. Les nombres portés au tableau de l'essai des tourbes, sous le titre de *carbone fixe*, ne peuvent être que plus ou moins approximatifs.

Cendres.— La proportion des cendres laissées par la combustion des tourbes descend très-rarement au-dessous de 6 pour 100, et fréquemment elle s'élève à 12 et même à 18 pour 100 : celles qui sont obtenues dans les laboratoires ont été soumises à une action oxydante très-prolongée, et ne renferment pas de sulfure de calcium ; ce composé se trouve, au contraire, assez fréquemment dans les cendres des foyers des chaudières à vapeur et des usines, en même temps qu'une certaine quantité de charbon qui n'a pas été complètement brûlé.

Les cendres contiennent ordinairement beaucoup de silice à l'état de silicates facilement attaquables par les acides les plus faibles, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux, du sulfate de chaux et des sels alcalins, corps qui peuvent avoir sur la végétation une influence assez favorable. Les cendres de tourbe sont employées dans quelques localités comme amendement ; il est, pour ce motif, quelquefois utile de faire l'analyse bien complète des cendres ; cette analyse est extrêmement complexe et ne peut pas être décrite maintenant : on en trouvera les détails dans la suite de l'ouvrage.

Pouvoir calorifique. — La tourbe a généralement un pouvoir calorifique un peu inférieur à celui du bois, quand l'expérience est faite sur le combustible séché en plein air ; il n'en est pas de même pour la tourbe desséchée au-dessus de 100 degrés ; elle donne avec la litharge autant et plus de plomb que le bois également desséché. Dans son état hygrométrique ordinaire, après plusieurs mois d'exposition à l'air, la tourbe donne avec la litharge de 8 à 15 parties de plomb ; elle équivaut, pour son pouvoir calorifique, à des proportions de carbone pur comprises ordinairement entre les limites de 0,235 à 0,440 de son poids.

fossile. On trouve dans un petit nombre de localités des dépôts de bois fossile, dont les morceaux n'ont éprouvé qu'une très-faible altération : jusqu'à présent on n'a pas employé cette matière comme combustible dans des usines un peu importantes, et pour ce motif il n'y a pas lieu d'insister sur son examen analytique ; il serait, d'ailleurs, conduit de la même manière que celui du bois lui-même.

CHARBON DE TOURBE.

Le charbon obtenu par la carbonisation de la tourbe dans des fours est analogue au charbon de bois préparé en vases clos ; mais il ne peut pas être employé aussi avantageusement dans les appareils métallurgiques. Il est ordinairement plus friable ; et surtout il contient en général une proportion trop grande de matières terreuses, nuisibles par leur quantité, et souvent par leur nature sulfureuse, aux opérations elles-mêmes et à la qualité des métaux qu'on cherche à produire. On a rarement occasion de l'examiner au laboratoire.

Il est très-hygrométrique, et retient de 8 à 10 pour 100 d'humidité après avoir été conservé plusieurs mois dans des magasins assez secs ; il en contient une proportion encore plus forte quand il a été exposé à la pluie, ou quand il est resté longtemps dans une chambre très-humide. Pour le dessécher complètement, il faut le chauffer longtemps à la température de 140 à 150 degrés. La pesée exacte du charbon de tourbe présente à peu près les mêmes difficultés que celle du charbon de bois.

Chauffé au contact de l'air, il s'allume très-facilement et brûle avec une flamme assez longue, en laissant des cendres qui conservent à peu près la forme et les dimensions des fragments de charbon. La flammie est due à ce que, dans les fours de carbonisation, la température n'est pas suffisamment élevée, à ce qu'elle n'est pas maintenue pendant un temps assez long pour décomposer entièrement les matières organiques.

Le charbon de tourbe, chauffé dans un creuset à l'abri du contact de l'air, perd toujours une fraction très-notable de son poids, et les matières volatiles entraînent beaucoup de carbone ; elles ont un pouvoir calorifique assez élevé. Le charbon de tourbe privé d'eau hygrométrique perd par calcination de 22 à 25 pour 100

de son poids de matières volatiles, dont l'énergie réductrice ou calorifique équivaut à 8 ou même à 10 de carbone pur pour 100 de charbon sec.

La proportion des cendres est toujours très-forte ; elle est rarement inférieure à 10 pour 100, et très-fréquemment elle est de 15 à 20 pour 100 ; pour plusieurs charbons elle dépasse 30 pour 100. L'analyse complète des cendres est nécessaire dans un certain nombre de cas particuliers, par exemple quand le charbon doit être employé à des opérations métallurgiques, ou quand les cendres peuvent être livrées comme amendement à l'agriculture. Dans le premier cas, la proportion et la composition des cendres influent d'une manière notable sur l'association des matières passées dans les *lits de fusion* ; les corps contenus peuvent être nuisibles à la qualité des métaux, et alors le charbon préparé ne doit pas être employé ; ou bien il faut prendre des précautions spéciales pour atténuer la fâcheuse influence qu'il pourrait exercer sur la valeur du produit. Dans le second cas, il est essentiel de connaître la composition des cendres, afin de savoir à quelle nature de terrains l'amendement peut convenir, et dans quelle proportion il doit être employé pour exercer une action utile.

La quantité de carbone fixe, contenu dans le résidu de la calcination du charbon de tourbe, est obtenue approximativement en retranchant du poids de ce résidu celui des cendres calcinées. Ce nombre laisse fréquemment quelque incertitude pour les motifs exposés précédemment à propos de la tourbe : il varie beaucoup d'une qualité de charbon à une autre ; il dépend nécessairement de la proportion des cendres et de la température à laquelle la carbonisation a été faite ; les limites extrêmes sont 40 et 70 pour 100.

Par fusion avec la litharge les charbons de tourbe, de qualité moyenne et parfaitement desséchés, donnent de 18 à 22 parties de plomb ; leur pouvoir calorifique est donc de beaucoup inférieur à celui du charbon de bois, qui donne de 28 à 31 parties de plomb : il faut environ 3 parties de charbon de tourbe pour produire la même quantité de chaleur que 2 parties de charbon de bois. Les qualités supérieures donnent jusqu'à 26 parties de plomb et peuvent être employées avec succès en métallurgie : malheureusement les dépôts tourbeux contenant peu de matières terreuses sont extrêmement rares, et les charbons provenant des tourbes ordinaires, lavées avec grands soins, laissent encore trop de cen-

dres pour pouvoir remplacer le charbon de bois dans la plupart des opérations métallurgiques.

Au laboratoire, les échantillons de charbon de tourbe sont traités absolument de la même manière que le charbon de bois : les précautions à prendre pour obtenir des résultats à peu près exacts sont identiques ; le tableau des résultats obtenus est disposé de la même manière.

HOUILLES ET LIGNITES.

Les houilles et les lignites sont les combustibles *minéraux* que l'industrie emploie principalement ; leurs usages deviennent tous les jours plus nombreux.

Ils existent en bancs plus ou moins puissants dans des terrains extrêmement différents, et cependant ils paraissent avoir une origine commune : chaque couche de houille ou de lignite nous représente des forêts immenses, ensevelies jadis sous les eaux, soit sur place, soit après transport ; la décomposition des matières végétales a produit le combustible minéral ; il se trouve mélangé d'une manière plus ou moins intime avec les matières terreuses tenues en suspension dans les eaux sous lesquelles le dépôt s'est formé. Le combustible est ainsi presque toujours, et comme conséquence de son origine, beaucoup plus chargé de matières minérales que les végétaux dont il provient. Le mode de décomposition qui a produit le passage des arbres à la houille ou aux lignites est encore maintenant inconnu ; quelques expériences récentes, dans lesquelles la sciure de bois a pu être transformée, sous l'influence d'une chaleur modérée et d'une forte pression, en une substance compacte, noire, analogue à la houille pour son aspect extérieur, permettent de conjecturer que ces deux agents, la chaleur et la pression, ont pu concourir à la formation des combustibles minéraux. Mais il est à peu près certain que la fermentation de la matière organique a dû jouer aussi un grand rôle dans la transformation ; elle a été complète pour plusieurs dépôts de combustible, imparfaite dans d'autres, et on la voit journallement reprendre son activité quand les travaux d'exploitation amènent l'air au contact du combustible.

Quelles que soient, du reste, les causes de la transformation,

elles ont eu, à des intervalles éloignés, et presque jusqu'aux formations actuelles, des variations assez grandes; et c'est à ces variations, aussi bien qu'aux différences dans les espèces végétales, qu'il faut attribuer les qualités diverses des charbons minéraux.

Dans les terrains supérieurs, les *lignites* se rapprochent généralement davantage des végétaux; dans la formation très-ancienne, que les géologues désignent sous le nom de *terrain houiller*, l'altération de la matière végétale est ordinairement plus complète; cependant certains combustibles, de formations comparativement assez modernes, ont à peu près les mêmes caractères extérieurs, et les mêmes propriétés utiles, que les houilles proprement dites; et, d'un autre côté, plusieurs couches du terrain houiller donnent du charbon aussi peu bitumineux, perdant par calcination autant de matières volatiles que les lignites les mieux caractérisés.

Dans les terrains plus anciens que la formation houillère se trouvent des bancs puissants de combustibles minéraux, qui ont évidemment la même origine que la houille et les lignites, mais qui se rapprochent beaucoup plus du carbone pur, et ne contiennent plus qu'une proportion très-faible de la matière organique; ce sont les *anthracites*, dont les usages industriels sont très-différents de ceux des houilles et des lignites.

Le *graphite* est le combustible minéral des terrains stratifiés les plus anciens; son origine est certainement la même que celle des autres combustibles minéraux, mais les actions auxquelles la matière végétale a été soumise, soit pendant le dépôt, soit postérieurement, ont dégagé tous les produits volatilisables; le graphite ne contient plus que du carbone mélangé avec les matières terreuses.

Il ne nous appartient pas de présenter une classification des combustibles minéraux, classification d'ailleurs très-difficile, puisque, pour être rationnelle, elle devrait respecter l'âge géologique des formations, et cependant se fonder principalement sur les propriétés physiques, chimiques et industrielles des divers combustibles. Nous étudierons séparément les anthracites et le graphite, qui s'écartent beaucoup des autres combustibles au point de vue de leur emploi, et nous réunirons dans le même paragraphe les lignites et les houilles, qui possèdent un certain nombre de propriétés communes.

La texture de ces combustibles présente une grande variété;

tantôt les couches sont presque compactes, et la cassure est irrégulière jusque dans les plus petits fragments; tantôt la masse entière est divisée en lits plus ou moins minces, mais assez réguliers, par des clivages ou par de véritables fentes, parallèles au toit et au mur; tantôt le charbon présente en outre des clivages dans des sens très-divers, conservant leur parallélisme à de grandes distances, en sorte que sous le choc des outils, ou dans les transports, le combustible se divise en fragments presque réguliers. Certains charbons sont très-friables, leur exploitation donne beaucoup de menus; d'autres, au contraire, sont très-durs, peuvent être abattus et transportés sans se briser beaucoup; ils produisent une forte proportion de gros fragments ou de grêle, qui ont dans l'industrie une valeur plus grande que celle des menus.

Très-fréquemment les couches sont divisées par des lits de schistes, dont la puissance varie avec irrégularité, et dont les fragments restent adhérents au charbon sorti de la mine. Il est très-rare que les combustibles minéraux ne soient pas intimement mélangés avec des matières terreuses, à peu près imperceptibles même à la loupe, et dont la nature est la même que celle des bancs qui recouvrent le dépôt; ce sont principalement des schistes ou des grès, plus rarement du calcaire.

En outre, le charbon est irrégulièrement mélangé avec un grand nombre de substances étrangères, dont la nature et la proportion sont variables d'une couche à l'autre, et pour les diverses parties d'une même couche de combustible. Les matières qu'on trouve le plus souvent sont: le quartz en grains plus ou moins fins; les schistes imprégnés de bitume; les pyrites de fer, la pyrite arsenicale; le fer carbonaté, qui se présente quelquefois disséminé dans les schistes, mais plus ordinairement en rognons ou en plaquettes; le sulfate de chaux, qu'on voit assez fréquemment en lamelles irrégulières. Le phosphate de fer se trouve quelquefois en forte proportion, disséminé dans les schistes bitumineux qui accompagnent la houille; cela se présente à la houillère de *Bezenet*, près de Montluçon. Enfin on a pu constater dans quelques couches de houille divers sulfures métalliques, galène, blende, cuivre pyriteux, cuivre gris et même sulfure de mercure; ces minéraux paraissent accidentels et peuvent se rattacher à l'existence de filons métalliques traversant le terrain houiller.

Les charbons minéraux présentent la plus grande variété dans

leur composition intime et dans leurs propriétés utiles, indépendamment de ces mélanges réguliers ou irréguliers de substances terreuses et métalliques. Les uns sont imprégnés de matières bitumineuses qui leur donnent la propriété de fondre et de se boursouffler sous l'influence d'une forte chaleur, et même de s'enflammer aisément au contact de la flamme d'une bougie; d'autres contiennent beaucoup moins de ces matières, conservent à peu près leur forme quand on les chauffe à l'abri de l'air, et donnent à la distillation des gaz très-chargés de carbone en laissant un résidu très-compacte; d'autres, enfin, décrépitent ou se divisent en menus fragments quand on les chauffe brusquement, et donnent par distillation des gaz qui renferment des produits oxygénés, et ne peuvent produire en brûlant une température très-élevée.

L'analyse complète des combustibles minéraux, faite nécessairement sur des fragments très-petits, exempts autant que possible de matières étrangères, fait connaître la proportion de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, mais ne donne aucune indication certaine sur le mode de combinaison de ces corps.

En comparant les nombres obtenus pour une série d'échantillons, représentant des qualités de combustibles parfaitement classés par leurs usages industriels, on peut déduire des indications très-utiles au point de vue scientifique; mais, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas permis de conclure des résultats des analyses la valeur que pourront avoir des combustibles minéraux pour les usages les plus ordinaires. Il est donc inutile pour l'industrie de faire des analyses complètes, qui ne peuvent servir que dans des recherches scientifiques. Ces analyses sont conduites à peu près de la même manière que celles des substances organiques, avec cette différence cependant que, pour le dosage du carbone, il est bon de faire intervenir un courant d'oxygène pur et sec, dans la crainte que l'oxyde de cuivre, s'il était employé seul, ne fût pas suffisant pour produire l'oxydation complète.

Il n'y a pas de motif pour décrire ici l'analyse organique des combustibles minéraux, il est beaucoup plus essentiel d'indiquer par quelles opérations simples ou peut, au laboratoire, se rendre compte de la valeur des houilles et des lignites, et reconnaître jusqu'à un certain point à quels usages industriels ils peuvent convenir.

D'après les observations sommaires exposées précédemment, il

est facile de comprendre que les indications, qui sont obtenues au laboratoire sur des échantillons, ne peuvent suffire pour déterminer la valeur et les qualités d'un combustible employé ordinairement en masses aussi grandes dans l'industrie. C'est en étudiant la houille ou le lignite sur le lieu même de l'exploitation qu'on peut évaluer la pureté plus ou moins grande du combustible, la proportion et le mode de dissémination des matières étrangères ; c'est par l'examen pratique, fait par un ingénieur, qu'il est permis de reconnaître quelles précautions il faut prendre dans l'exploitation, dans le triage ou dans le lavage, pour donner au combustible la plus grande valeur dont il est susceptible, d'après sa nature et d'après les conditions commerciales de la localité. C'est dans les usines qu'on peut arriver, par des tâtonnements et par des expériences pratiques, à déterminer la disposition des appareils qui donnent les meilleurs résultats avec tel ou tel combustible. Les recherches faites au laboratoire, et nécessairement sur de très-petites quantités de matière, ne peuvent servir que de complément aux études des exploitants et des directeurs d'usines : et même encore, ainsi limitées dans leur portée, elles ne sauraient être utiles que si le chimiste est prévenu de la question spéciale qu'il s'agit de résoudre, et si les échantillons sont convenablement choisis.

Usages. — Les usages les plus importants des combustibles minéraux sont les suivants :

Le chauffage des appareils à vapeur, des fours employés en métallurgie, des foyers domestiques ; on se sert de houille ou de lignites, tels que les livrent les exploitations, ou de ces combustibles agglomérés avec du brai, du goudron ou d'autres matières analogues, et façonnés en briquettes ;

La fabrication du coke pour les hauts fourneaux ; les fours divers, les locomotives, etc. ;

La préparation du gaz d'éclairage, qui donne en même temps d'autres produits : le coke, le goudron, des matières ammoniacales, etc.

Pour ces divers usages, les combustibles doivent posséder évidemment des qualités très-différentes, et la question posée au chimiste, au moins pour la partie qu'il lui est permis d'aborder, se présente sous des aspects divers. Il est par conséquent indispensable de considérer séparément ces trois points de vue différents de l'examen des combustibles.

HOUILLES ET LIGNITES DESTINÉS AU CHAUFFAGE. — La qualité la plus essentielle des combustibles destinés au chauffage est de brûler en produisant beaucoup de chaleur, soit dans le foyer lui-même par la combustion directe, soit à une certaine distance par les flammes auxquelles donnent lieu les produits de la distillation. En outre, et principalement pour les usages métallurgiques, le combustible doit s'agglomérer très-peu et ne pas se diviser en menus fragments, car dans les deux cas l'appel de l'air par la grille serait rendu difficile. La proportion et la nature des cendres exercent également une influence très-grande sur l'activité de la combustion ; elles peuvent obliger les ouvriers à piquer très-fréquemment les grilles, ou bien elles peuvent servir, quand elles sont convenablement fusibles, à former sur les barreaux une grille artificielle, très-commode pour brûler économiquement des combustibles très-menus. Les pyrites, et en général les sulfures métalliques, produisent dans les flammes de l'acide sulfureux et de l'acide arsenieux, qui peuvent être très-nuisibles à la qualité des métaux dans un certain nombre d'opérations.

Pour les pyrites, comme pour les matières terreuses et métalliques, irrégulièrement disséminées, l'examen du combustible sur le carreau de la mine, ou dans les magasins de l'usine, donne des indications parfaitement suffisantes. Au laboratoire, on doit seulement étudier la manière dont le combustible se comporte au feu ; déterminer la proportion des matières volatiles, leur pouvoir calorifique et celui du combustible lui-même ; examiner la nature des matières terreuses intimement mélangées.

Il n'y a pas lieu de s'occuper spécialement de l'eau hygrométrique, que les combustibles minéraux contiennent en général en proportion très-faible, et qui est peu variable avec les conditions atmosphériques. Ce n'est que dans des cas spéciaux, par exemple quand on cherche à se rendre compte de l'altération subie par des charbons longtemps exposés à l'air et à la pluie, qu'il est nécessaire de doser séparément l'eau hygrométrique : cette détermination se fait avec les précautions indiquées précédemment pour le bois.

D'après ces observations, les opérations auxquelles on doit soumettre au laboratoire les échantillons, convenablement choisis, des combustibles destinés au chauffage sont :

1° La combustion directe dans un foyer fortement chauffé ;

2° La calcination dans un creuset, donnant la proportion des matières volatiles ;

3° L'incinération, suivie de l'analyse des cendres ;

4° La détermination du pouvoir calorifique, par fusion avec de la litharge.

Première
opération.
Combustion. Le but de cette opération est de faire reconnaître de quelle manière le combustible proposé se comportera quand il sera chargé, à intervalles plus ou moins écartés, dans le foyer qu'il doit alimenter ; il faut se rapprocher, autant que le permet la disposition des fours du laboratoire, des conditions de l'emploi industriel.

Il suffira de considérer ici un seul exemple, celui des combustibles destinés aux fours à réverbère, employés dans la métallurgie du fer. Dans ce cas on peut opérer de la manière suivante :

On chauffe aussi fortement que possible avec du charbon de bois un four de calcination ordinaire ; puis sur les charbons enflammés on jette une certaine quantité, de 1 à 2 kilogrammes, du combustible proposé, réduit en fragments de la grosseur d'une noix, ou même un peu plus gros. On place le cône sur le four, afin d'entretenir un tirage suffisamment actif, et de temps en temps on le soulève pour examiner de quelle manière se fait la combustion. On observe : si les fragments se collent les uns avec les autres ; s'il y a, au contraire, décrépitation ; si la flamme produite est brillante ou enfumée, longue ou courte ; si cette flamme persiste longtemps ; on cherche à reconnaître, à l'odeur que répand la combustion dans le laboratoire, si le charbon proposé est de la houille ou du lignite. La distinction entre les houilles et les lignites à l'odeur exige une assez grande habitude, et, bien entendu, on ne doit recourir à ce moyen que dans le cas où la localité d'où provient le combustible est inconnue, ou quand l'âge géologique de la formation n'a pas encore été déterminé.

Les résultats observés dans la combustion ne sont pas de nature à être traduits par des nombres ; ce sont des appréciations qu'il est utile de consigner dans le procès-verbal de l'essai ; elles acquièrent une grande valeur pour la comparaison des qualités de divers combustibles minéraux, quand elles sont faites par un chimiste exercé à ce genre d'opérations.

Seconde
opération.
Calcination. La calcination se fait ordinairement dans un creuset de platine taré, placé dans un creuset de terre beaucoup plus grand ; l'intervalle entre les deux couvercles est rempli avec de menus frag-

ments de charbon de bois. On chauffe rapidement au rouge très-vif dans un four de calcination, et on maintient cette température pendant au moins une demi-heure. Après refroidissement, on pèse le creuset de platine; l'augmentation de poids donne le résidu fixe, qui comprend le carbone fixe et les matières terreuses ou métalliques, plus ou moins altérées par la calcination : par différence, on calcule la proportion des matières volatiles.

Le combustible placé dans le creuset doit être pulvérisé, ou réduit en sable fin; on distingue alors plus aisément, à l'aspect du résidu, s'il y a eu agglomération ou boursoufflement par calcination, ou bien si la matière a conservé sa forme et son état pulvérulent. Comme ce sont les matières bitumineuses qui produisent la fusion et ensuite le boursoufflement, on peut déduire de l'état du résidu des indications utiles sur la présence ou sur l'absence de ces matières bitumineuses.

Le résidu porte le nom de *coke* seulement quand il est notablement aggloméré; dans le cas contraire, il n'est pas désigné par un nom spécial. Quel que soit son état physique, il est un peu hygrométrique, et doit être pesé avec les précautions déjà signalées pour le charbon de bois.

Le poids du résidu fixe varie un peu avec le mode de calcination; il est moins fort quand la température est élevée très-rapidement que lorsqu'on chauffe très-progressivement : la différence est plus grande pour les lignites que pour les houilles proprement dites, et surtout que pour les houilles anthraciteuses; mais elle est toujours moins forte que celle observée dans la calcination lente ou rapide du bois. Il est encore assez important de conduire l'opération toujours de la même manière, quand on veut obtenir des nombres comparables pour une série d'échantillons de combustibles minéraux¹.

¹ Il serait extrêmement intéressant de recueillir les produits volatilisés et d'en faire l'analyse, en opérant successivement sur des échantillons des principaux charbons minéraux, provenant de terrains bien connus, et pour chacun d'eux en faisant varier la rapidité de la calcination; il faudrait ensuite comparer les résultats à ceux donnés par les analyses organiques de ces mêmes combustibles. Ces recherches, réunies à l'étude complète des composés divers obtenus par la condensation partielle des produits volatils, permettraient peut-être de connaître de quelle manière les combustibles sont composés, et quelles sont les transformations éprouvées sous l'influence de la chaleur. Ce sont là des questions scientifiques d'un ordre élevé, dont l'importance est en même temps très-grande pour l'industrie : les expériences qui seraient nécessaires pour les résoudre sont malheu-

Les essais faits jusqu'à présent sur un grand nombre de combustibles indiquent que la proportion des matières volatiles est, généralement, de plus en plus grande à mesure que les charbons minéraux étudiés sont d'une époque plus récente ; mais il faut bien se garder de poser cette loi d'une manière trop absolue ; quelques exceptions ont été déjà signalées, d'autres le seront probablement encore.

Assez ordinairement le résidu de la calcination des lignites n'est pas aggloméré ; cependant quelques couches de lignites produisent du coke d'assez bonne qualité pour être employé dans les hauts fourneaux ; seulement, quand le cas se présente, la proportion de coke obtenue est inférieure à celle que donnent les houilles grasses de la formation carbonifère.

Troisième
opération.
—
Incinération.

Pour déterminer la proportion de cendres que laissent les combustibles minéraux, on peut opérer sur les combustibles eux-mêmes, finement pulvérisés, toutes les fois qu'ils ne contiennent pas assez de matières bitumineuses pour s'agglomérer à la chaleur rouge : dans le cas contraire, il vaut mieux employer le coke obtenu par la calcination, et le brûler sous le moufle après l'avoir porphyrisé.

Les cendres sont pesées après une forte calcination, et ensuite soumises à l'analyse, quand cela paraît utile. Elles contiennent le plus ordinairement : du sable quartzeux ; de l'argile ; de l'oxyde de fer ; de la chaux ; un peu de silicate d'alumine, de chaux et d'oxyde de fer ; une petite quantité de sulfate de chaux : plus rarement elles renferment un peu d'arséniates et de phosphates de chaux et d'oxyde de fer. Les silicates et le sulfate de chaux proviennent de l'action du quartz et de l'argile sur la chaux et l'oxyde de fer ; et de l'action sur la chaux de l'acide sulfurique produit par le grillage des pyrites. On n'a pas encore signalé la présence des sels alcalins dans les cendres minérales ; mais cela peut provenir des difficultés qu'on rencontre à doser, et même seulement à reconnaître, de petites quantités d'alcalis en présence de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux, relativement en très-grand excès.

La proportion des cendres dans les divers charbons minéraux

reusement tellement longues et difficiles que, jusqu'à présent, aucun chimiste n'a osé les entreprendre.

est extrêmement variable : il est rare qu'elle soit inférieure à 2 pour 100 ; assez ordinairement elle varie entre 5 et 10 pour 100 ; et il n'est pas extraordinaire de trouver, dans des échantillons *choisis* des houilles employées en métallurgie, de 14 à 16 pour 100 de cendres, provenant des matières minérales qui sont intimement mélangées avec le charbon, et qu'il serait difficile de séparer par triage et même par lavage.

Dans les cendres minérales, le fer et le soufre se trouvent à l'état de peroxyde de fer et de sulfate de chaux, tandis que dans le résidu fixe de la calcination ces deux corps existent à des états bien différents, fer métallique, protoxyde de fer, protosulfure de fer, ou sulfure de calcium : le poids des cendres n'est donc pas ordinairement égal à celui des matières terreuses et métalliques que contient le résidu de la calcination. Par conséquent, en retranchant du poids de ce résidu celui des cendres, pour avoir le carbone fixe, on commet une erreur qui peut être notable, et qui varie avec la proportion de fer et de soufre. Cette erreur est inévitable, et on ne peut en avoir qu'une limite approchée en cherchant à se rendre compte, d'après l'analyse des cendres, de la quantité d'oxygène absorbée par le fer et par le soufre pendant l'incinération. Il est, d'ailleurs, toujours nécessaire de peser les cendres fortement calcinées ; sans cette précaution, elles pourraient contenir une proportion variable de carbonate de chaux.

On détermine le pouvoir calorifique des combustibles minéraux par fusion avec la litharge, en opérant avec les précautions recommandées précédemment pour le bois : le résultat obtenu est un peu moins incertain, parce que ces combustibles peuvent être facilement réduits en poussière très-fine, et par suite mélangés très-intimement avec l'oxyde de plomb. De plus, leur distillation ne commence qu'à une température plus élevée ; on n'a pas autant à craindre de perdre par distillation une partie des matières qu'on veut faire agir sur la litharge.

Il faut avoir soin de choisir pour cette expérience des fragments de charbon bien exempts de pyrites et d'autres sulfures métalliques, car ces composés réduisent également l'oxyde de plomb, et le poids de métal obtenu ne se rapporterait pas au combustible lui-même.

En désignant par P le poids de plomb obtenu, le rapport $\frac{P}{34}$

Quatrième
opération.

Fusion
avec
la litharge.

donne le pouvoir calorifique, c'est-à-dire la proportion de carbone pur à laquelle équivaut le combustible proposé. En retranchant de ce nombre le poids du carbone fixe, déterminé comme cela a été indiqué plus haut, on a la proportion de carbone à laquelle équivalent les matières volatiles.

On obtient de cette manière des indications utiles sur le pouvoir calorifique du combustible lui-même et des produits de sa distillation. On n'est cependant pas en droit de conclure de ces nombres que tel ou tel combustible pourra produire dans les foyers, ou sur les soles des fours, une chaleur plus élevée que tel ou tel autre. Les expériences faites en grand dans les usines sont nécessaires pour confirmer, ou pour infirmer, les inductions qu'on serait porté à tirer des résultats obtenus au laboratoire.

EXEMPLES NUMÉRIQUES. — Nous terminerons les explications relatives à l'examen des combustibles destinés au chauffage par quelques exemples numériques des résultats obtenus pour un certain nombre de *lignites*, de *houilles maigres*, de *houilles grasses* et de *houilles anthraciteuses*. Il ne faut pas prendre les nombres consignés dans ces tableaux comme se rapportant à des *types*, représentant à peu près les diverses classes de combustibles minéraux. Chaque couche de lignites ou de houille a, pour ainsi dire, ses caractères spéciaux, et on peut citer plusieurs bassins carbonifères, dans lesquels on trouve à divers étages les combustibles les plus différents, les uns se rapprochant des anthracites, les autres donnant du coke parfaitement aggloméré, d'autres enfin se rapportant aux houilles maigres. Les exemples suivants sont tirés en partie de l'ouvrage de M. Berthier, et en partie des registres du bureau d'essais.

LIGNITES.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,590	0,484	0,326	0,410
Cendres.....	0,110	0,056	0,100	0,010
Matières volatiles.....	0,500	0,460	0,574	0,580
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Plomb avec la litharge.....	17	20,500	22,80	24,80
Carbone équivalent.....	0,500	0,600	0,670	0,730
Carbone équivalent aux matières volatiles.....	0,110	0,116	0,544	0,320

(1) Lignite d'*Edon* (Charente). — Il est d'un beau noir, en pla-

quettes compactes, à cassure conchoïde : il brûle avec une flamme longue et assez brillante, en répandant une odeur peu prononcée; par calcination dans un creuset fermé il donne du coke faiblement aggloméré.

(2) Lignite de *Saint-Lon* (Basses-Pyrénées). — En couche peu puissante dans le grès vert. Il est d'un noir terne et assez compacte; il brûle avec une flamme assez vivè en produisant une odeur forte et désagréable. Il ne s'agglomère pas par calcination.

(3) Lignite de *Minerve* (Aude). — En couche exploitable dans le calcaire d'eau douce : il est d'un beau noir, compacte, à cassure conchoïde; il contient par places une assez grande quantité de pyrites. Il brûle avec une flamme très-longue et brillante, presque sans odeur désagréable. Par calcination au creuset il s'agglomère un peu et donne du coke poreux, peu boursoufflé, mais très-chargé de cendres. Le pouvoir calorifique des matières volatiles est considérable, et il est probable que ce combustible pourrait être employé avec succès dans les fours à réverbère.

(4) Lignite exploré en Caramanie. — Il est d'un noir brillant; il brûle avec une flamme très-longue et presque sans odeur désagréable; par calcination il s'agglomère, et donne un coke assez dur et d'une pureté très-remarquable.

HOUILLES MAIGRES.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,446	0,500	0,457	0,565
Cendres.....	0,144	0,150	0,100	0,040
Matières volatiles.....	0,410	0,570	0,443	0,395
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Plomb avec la litharge.....	24	21	22,70	25
Carbone équivalent.....	0,70	0,62	0,661	0,736
Carbone équivalent aux matières volatiles.....	0,254	0,12	0,204	0,171

(1) Houille de *Saint-Georges-de-Lavenças* (Aveyron) dans le *Lias*. — Elle est d'un noir luisant, à cassure conchoïde. Elle s'enflamme facilement, mais produit une flamme longue et persistante; par calcination au creuset elle ne change pas de forme, se ramollit peu, et ne donne pas de coke.

(2) Houille des environs de *Salins* (Jura), dans les marnes irisées. — Elle est d'un assez beau noir; elle brûle assez difficilement en produisant une flamme qui dure longtemps; elle ne se ramollit point par calcination.

(3) Houille de la *Virginie* (Amérique du Nord). — Elle est noire et très-brillante; elle brûle avec une flamme très-longue; calcinée dans un creuset, elle s'agglomère notablement.

(4) Houille provenant du bassin de la Catalogne (Espagne). — L'échantillon soumis au bureau d'essais contient une faible proportion de cendres argileuses. Cette houille brûle avec une flamme très-vive, et s'agglomère peu par calcination.

HOUILLES GRASSES.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,611	0,680	0,702	0,595
Cendres.....	0,089	0,104	0,040	0,139
Matières volatiles.....	0,300	0,216	0,258	0,266
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Plomb par la litharge.....	26,90	27,60	29,30	26,08
Carbone équivalent.....	0,791	0,815	0,862	0,767
Carbone équivalent aux matières volatiles.....	0,120	0,135	0,160	0,172

(1) Houille de *Decize* (Nièvre). — Elle est assez ordinairement mélangée de pyrites; elle brûle avec une flamme très-persistante, et convient parfaitement pour le chauffage des fours à réverbère; par calcination, elle s'agglomère un peu et donne du coke dont la résistance n'est pas très-grande.

(2) Houille de la mine de *Rochebelle* (Gard). — Elle est d'un noir brillant, et très-friable; elle brûle avec une flamme très-longue et en produisant beaucoup de chaleur; elle s'agglomère en brûlant et peut être employée pour le chauffage des fours à réverbère; par calcination au creuset, elle donne du coke assez résistant.

(3) Houille de la *Grand'-Combe* (Gard), provenant du banc intermédiaire de la couche des *Trois-Mâchoires*. — Elle est d'un noir brillant, friable, peu pyriteuse. Elle brûle avec une flamme très-vive et en se boursoflant; par calcination dans un creuset, elle donne du coke volumineux et friable.

(4) Houille de la *Grand'-Combe* (Gard), provenant du banc supérieur de la couche de la *Grand'-Beaume*, mine *Luce*. — Cet échantillon est d'un beau noir, très-friable, exempt de pyrites : il donne en brûlant une flamme très-vive et très-longue ; il se boursoufle par calcination et donne du coke peu consistant.

HOUILLES SÈCHES ANTHRACITEUSES.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,770	0,780	0,758	0,780
Cendres.....	0,060	0,074	0,096	0,055
Matières volatiles.....	0,170	0,146	0,146	0,165
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Plomb par la litharge.....	28,70	29	27,98	28,90
Carbone équivalent.....	0,844	0,854	0,823	0,850
Carbone équivalent aux matières volatiles.....	0,074	0,074	0,065	0,070

(1) Houille du bassin d'*Hinarejo* (Espagne). — Elle est noire, brillante, un peu friable. Elle brûle avec une flamme courte et en produisant beaucoup de chaleur ; elle s'agglomère à peine par calcination : cette houille conviendrait parfaitement à la fabrication des *agglomérés*.

(2) Houille des concessions de la *Grand'-Combe* (Gard), mine *Thérond*. — Elle est d'un beau noir, très-brillante, assez dure et peu pyriteuse. Elle brûle en produisant beaucoup de chaleur, avec une flamme courte et persistante ; elle ne décrépité pas au feu et ne s'agglomère point par calcination.

(3) Houille de la *Grand'-Combe* (Gard), *le dur-Gazay*. — Houille compacte, peu pyriteuse. Elle brûle difficilement et en produisant peu de flamme ; elle ne décrépité pas au feu et ne s'agglomère point par calcination.

(4) Houille de *Bourq-Lastic* (Puy-de-Dôme). — Elle est d'un noir très-éclatant, très-friable et un peu pyriteuse ; elle brûle assez difficilement et sans aucune agglomération ; projetée sur un feu très-vif, elle décrépité un peu.

HOUILLES DESTINÉES A LA FABRICATION DU COKE. — La qualité du coke dépend de la nature de la houille soumise à la carbonisation, et en même temps de la forme et des dimensions des fours em-

ployés ; elle dépend aussi de la durée de l'opération et du mode de refroidissement adopté. Cette qualité ne peut donc pas être indiquée, même approximativement, par des essais faits au laboratoire sur de petites quantités de matières. On peut seulement déterminer le poids maximum de coke qu'il sera possible d'obtenir en grand, évaluer la proportion des cendres et en faire l'analyse. Quant à ce qui est relatif aux cendres, il ne faut pas perdre de vue que les matières étrangères, terreuses ou métalliques, sont en grande partie disséminées très-irrégulièrement dans les couches de houille, et qu'on ne peut s'occuper au laboratoire que de la partie de ces matières qui se trouve en mélange intime avec le combustible.

Un échantillon de houille destinée à la fabrication du coke doit être soumis aux opérations suivantes :

1° Une calcination au rouge vif, à l'abri du contact de l'air, donnant la proportion de coke, et par différence celle des matières volatiles ;

2° L'incinération du coke obtenu et l'analyse des cendres.

La détermination du pouvoir calorifique, par fusion avec la litharge, ne donnerait aucun renseignement utile pour le but proposé, même dans le cas spécial où l'on cherche, dans la carbonisation en grand, à utiliser les produits de la distillation de la houille.

Première
opération.
—
Calcination.

La calcination se fait ordinairement sur 5 grammes de combustible pulvérisé : on opère dans un creuset de platine assez grand pour que le boursoufflement, produit par la décomposition des substances organiques, ne fasse pas sortir une partie de la matière du creuset. Généralement on chauffe rapidement jusqu'au rouge vif, et on retire le creuset après une demi-heure de feu. Cependant il y a lieu d'opérer un peu différemment dans quelques cas spéciaux.

Quand l'échantillon proposé contient des pyrites, il est prudent de remplacer le creuset de platine par un creuset de porcelaine, parce que le platine serait plus ou moins attaqué par le soufre des pyrites ; cette précaution est indispensable quand on reconnaît la présence de la pyrite arsenicale, ou même seulement quand on la soupçonne.

La calcination rapide donne toujours moins de coke qu'on n'en obtiendrait si on élevait lentement la température ; le poids obtenu est cependant supérieur au rendement pratique donné par les

fours les plus ordinairement employés, dans lesquels on introduit une quantité limitée d'air sur le combustible : la chaleur produite par la combustion partielle est le principal agent de la carbonisation. Dans ces conditions, la distillation se fait lentement dans la masse de combustible, mais une partie de la houille est brûlée : il ne peut donc y avoir aucune relation entre les poids de coke obtenus au laboratoire dans un creuset, et en grand dans des fours. Dans l'essai fait au creuset on n'a aucun intérêt à chauffer lentement ou rapidement, puisque toujours on doit obtenir plus de coke que dans le traitement industriel. Il suffit, pour la comparaison des différentes qualités de houille, de conduire la calcination de la même manière pour toutes.

Il n'en est pas de même quand la carbonisation industrielle doit être faite en vases clos, dans le but d'utiliser les produits de la distillation ; dans ce cas, l'opération en grand et la calcination dans un creuset peuvent être rendues comparables, l'essai en petit peut indiquer, au moins approximativement, la proportion de coke qu'on doit produire en grand ; il devient très-important de conduire la calcination avec la plus grande lenteur, dans le but de se rapprocher autant que possible des conditions de la pratique. Cependant il est utile d'observer qu'il est difficile de porter une masse un peu considérable de combustible à une température aussi régulièrement élevée que lorsqu'on opère dans un creuset sur 3 grammes ; il résulte de là que, pour le cas spécial considéré maintenant, l'essai au laboratoire doit donner moins de coke que les fours industriels.

L'incinération du coke et l'analyse des cendres n'exigent aucune observation nouvelle. La composition des cendres permet de rétablir *approximativement* la constitution des matières terreuses et métalliques qui existent dans le coke ; il faut faire cette interprétation des résultats de l'analyse des cendres, toutes les fois qu'on tient à se rendre compte de l'influence fâcheuse que les matières étrangères, contenues dans le coke, pourraient exercer sur les qualités des métaux à produire.

Quand, au contraire, on cherche seulement à déterminer la composition des lits de fusion dans l'opération métallurgique, on n'a besoin de considérer que l'analyse des cendres elles-mêmes. C'est là le cas qui se présente le plus généralement, et pour ce motif les chimistes ajoutent ordinairement au tableau de l'essai la composition des cendres, en laissant aux métallurgistes qui

Seconde
opération.
—
Incinération.

emploient le coke le soin d'interpréter les résultats suivant qu'ils en ont besoin.

Le coke est obtenu presque partout avec les combustibles, lavés ou non lavés, exploités dans le terrain houiller proprement dit; cependant on connaît un petit nombre de couches de lignites propres à la fabrication du coke de bonne qualité; de plus, dans quelques usines, on produit du coke en carbonisant des mélanges intimes de houilles anthraciteuses avec du brai, avec du goudron, ou avec des houilles très-collantes.

Les lignites doivent être examinés au laboratoire absolument de la même manière que les houilles grasses. Quand il s'agit de fabriquer du coke avec des mélanges divers, on peut obtenir par des essais en petit des indications à peu près exactes sur les proportions de brai, de goudron ou de houille grasse, qu'il convient de mélanger avec la houille anthraciteuse proposée, pour obtenir du coke résistant. Il convient de faire ces essais par calcination, dans des creusets un peu grands, en faisant varier les proportions des diverses matières. Il faut en outre incinérer toutes ces matières, faire l'analyse des cendres et déterminer les pertes éprouvées par calcination. Ces renseignements ne peuvent faire connaître la proportion et la qualité du coke qu'on obtiendra dans les fours, mais ils permettent d'éviter bien des tâtonnements dispendieux dans la fabrication elle-même.

Nous donnerons comme exemples les résultats obtenus au bureau d'essais, pour quelques échantillons de houilles grasses propres à la fabrication du coke.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,715	0,656	0,710	0,804
Cendres <i>calcinées</i>	0,071	0,138	0,034	0,050
Matières volatiles....	0,216	0,206	0,256	0,166
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Coke produit.....	0,784	0,794	0,744	0,834

La composition des cendres, rapportée à l'unité de poids de ces matières, est la suivante :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Argile et sable.....	0,550	0,540	»	»
Peroxyde de fer.....	0,090	0,140	»	»
Chaux.	0,300	0,320	»	»
Magnésie.	0,060	»	»	»
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>		

(1) Houille de la *Grand'-Combe* (Gard), prise dans le banc de charbon nommé *le Lard*. — Elle est très-brillante, un peu friable; elle contient quelques lits de schistes et quelques mouches de pyrites; elle donne au creuset du coke très-boursoufflé et d'une grande consistance.

(2) Houille de la *Grand'-Combe* (Gard), prise à la mine *Luce*, dans le banc inférieur de la couche de la *Grand'-Beaume*. — Elle est terne, un peu schisteuse et renferme des pyrites. Par calcination dans un creuset, elle se boursouffle très-peu et donne du coke très-aggloméré.

(3) Houille de *Ronchamp* (Haute-Saône). — Elle est brillante et d'une pureté assez grande; elle donne du coke un peu boursoufflé et très-consistant : les cendres se composent presque exclusivement de sable quartzueux.

(4) Houille du *pays de Galles* (Angleterre). — Elle est brillante et peu friable, à peu près exempte de pyrites. Sa composition la rapproche des houilles anthraciteuses, cependant elle donne par calcination du coke parfaitement aggloméré : elle est aussi très-estimée pour le chauffage des machines à vapeur.

COMBUSTIBLES DESTINÉS A LA FABRICATION DU GAZ D'ÉCLAIRAGE. — Le gaz d'éclairage est obtenu presque partout par la distillation de charbons minéraux très-chargés de matières bitumineuses, houilles grasses ou même lignites. La distillation se fait dans de grandes cornues en fonte ou en terre réfractaire, dans lesquelles le charbon est chauffé plus ou moins rapidement jusqu'au rouge vif. Les produits liquéfiables sont condensés dans des appareils spéciaux. Les gaz non condensables forment un mélange en proportions variables d'hydrogène, d'hydrogènes proto et bicarbonés, d'azote, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et de composés sulfurés, provenant de la décomposition des pyrites que renferment presque tous les combustibles minéraux. On fait passer ces gaz sur de la chaux afin d'absorber l'acide carbonique et les composés sulfurés; les gaz non absorbés sont ensuite conduits dans les gazomètres et livrés à la consommation.

Les produits utiles de la distillation sont : le gaz d'éclairage; les goudrons; les sels ammoniacaux et le coke. Au point de vue commercial, les seuls produits véritablement importants sont le gaz d'éclairage et le coke.

La qualité du coke et celle du gaz dépendent en même temps de la nature du combustible employé et de la rapidité de la distillation ; dans les diverses localités on détermine le choix du charbon et le mode de fabrication principalement d'après des considérations économiques, c'est-à-dire d'après les prix de la matière première et ceux des produits obtenus.

Il est tout à fait impossible de se placer, dans un laboratoire, dans des conditions analogues à celles de la fabrication en grand : les produits, gaz et coke, obtenus en opérant dans une cornue de grès de petites dimensions diffèrent essentiellement, pour la quantité et pour la qualité, de ceux qu'on obtient dans les usines. On ne doit, par conséquent, jamais faire au laboratoire d'expériences en petit dans le but d'étudier ou de comparer divers combustibles destinés à la fabrication du gaz d'éclairage : il est seulement possible de reconnaître si un combustible spécial est susceptible d'être employé à cette fabrication, et s'il vaut la peine qu'on le soumette à des expériences en grand, qui seules peuvent en définitive fixer les industriels sur sa valeur véritable.

Un combustible minéral peut être considéré comme propre à la production du gaz d'éclairage quand il est notablement bitumineux, quand il donne par calcination une proportion considérable de matières volatiles, et quand ces matières sont riches en carbone et en hydrogène. On obtient des indications suffisantes à cet égard en soumettant le combustible à une forte calcination dans un creuset, et en déterminant son pouvoir calorifique par fusion avec la litharge.

La calcination donne la proportion des matières volatiles ; elle fait connaître, par le boursoufflement du coke, si le combustible est chargé de matières bitumineuses.

Après avoir pesé le coke, on doit l'incinérer et peser les cendres, afin de calculer approximativement le poids de carbone fixe contenu dans le résidu de la distillation.

Par la fusion avec la litharge, on a le pouvoir calorifique du combustible ; on en conclut la proportion de carbone pur équivalant aux matières volatiles, ce qui permet une appréciation de la richesse en carbone et en hydrogène de ces matières volatiles.

On obtiendrait peut-être des résultats plus directement applicables à la pratique en faisant l'analyse organique des combustibles proposés, et en prenant pour terme de comparaison la

composition organique d'une houille dont les qualités sont bien constatées dans une usine à gaz. Les combustibles les plus hydrogénés donnent très-probablement le gaz le plus éclairant. Mais ces analyses, de même que les expériences énoncées ci-dessus, ne peuvent qu'indiquer s'il y a lieu de faire les dépenses qu'entraîne l'expérimentation en grand pour la fabrication du gaz d'éclairage.

SCHISTES BITUMINEUX. — On exploite dans un grand nombre de localités, à Autun, à Buxière-la-Gruo, etc., en France, et sur la côte de la Manche en Angleterre, des schistes imprégnés de matières charbonneuses et bitumineuses, dans le but d'en extraire par distillation des huiles propres à l'éclairage; en Amérique, on traite dans le même but des goudrons minéraux. Les produits de la distillation à une température modérée, condensés dans des appareils convenables, sont fractionnés : la partie liquide hydrocarbonée est purifiée par les actions successives de l'acide sulfurique et de la chaux, et livrée ensuite au commerce sous le nom d'*huile de schistes* ou d'*huile minérale*. Dans d'autres localités on cherche à extraire des schistes bitumineux, des goudrons minéraux ou d'autres matières analogues, naturelles ou artificielles, des composés solides, riches en carbone et en hydrogène, et capables de remplacer la cire des bougies.

Pour toutes ces opérations, le laboratoire du chimiste n'est généralement pas d'un grand secours à l'industrie : les produits qu'on cherche à obtenir n'existent pas dans les matières premières de la fabrication, ou bien ils sont mélangés avec des substances de propriétés différentes; les transformations produites par la chaleur sont extrêmement variables, suivant qu'on chauffe plus ou moins fort ou plus ou moins rapidement. De tout cela il résulte qu'en opérant sur de petites quantités de matières on obtient des produits presque toujours bien différents de ceux qu'il est possible de produire dans une usine. Les essais en petit exposent à des erreurs graves quand on les prend comme point de départ d'une fabrication; il faut donc s'abstenir de les faire. Les fabricants ne peuvent chercher des renseignements utiles que dans des expériences en grand.

L'étude scientifique des produits de la distillation, lente ou rapide, des matières bitumineuses est, du reste, fort peu avancée, et

les chimistes ont devant eux un vaste champ de recherches qui promet des découvertes extrêmement intéressantes, principalement au point de vue des applications industrielles.

COKE.

Le coke est employé dans la métallurgie à un grand nombre d'usages : dans les locomotives, dans les hauts fourneaux, dans les cubilots, dans les fours à manche, etc. Il produit une température plus élevée que le charbon de bois, il agit sur les silicates métalliques comme réductif plus énergique ; pour ces motifs, il serait presque toujours préféré au charbon végétal s'il ne contenait pas une proportion de matières terreuses, et de sulfures métalliques, souvent assez forte pour gêner les opérations et pour altérer la qualité des produits.

La compacité et la porosité du coke influent notablement sur la marche des opérations métallurgiques, et sur la formation de la vapeur dans les locomotives ; mais ces qualités ne peuvent être appréciées que par l'usage. Il est impossible de déterminer au laboratoire quel degré de compacité ou de porosité le coke doit avoir pour convenir à un emploi déterminé. Il faut donc laisser de côté les propriétés physiques et s'occuper seulement de sa composition.

Eau hygrométrique.—Le coke est notablement hygrométrique ; exposé à l'air très-humide ou à la pluie, il absorbe facilement de 15 à 16 pour 100 d'eau ; il en perd la plus grande partie quand on le conserve dans des magasins convenablement secs, mais il en retient encore de 3 à 4 pour 100, même dans les temps les plus secs et les plus chauds de l'été.

Quand ce combustible est conservé en grands tas, à l'air libre, les diverses parties des tas sont très-inégalement exposées au soleil, au vent, à la pluie, à l'humidité de l'air ; des fragments pris en différents points au même moment se trouvent contenir des proportions très-différentes d'eau hygrométrique. Il est par suite impossible de choisir dans un tas pareil un échantillon moyen qui représente exactement le tas entier ; on ne peut avoir une approximation qu'en multipliant les prises d'essai et les déterminations de l'eau hygrométrique. Ces opérations demandent trop de temps

pour être faites constamment. Le coke employé journellement est mesuré au volume, et on doit se résigner à l'incertitude qui résulte des variations de l'état hygrométrique sur la quantité réelle de combustible livrée aux ouvriers. Cet inconvénient ne se présente pas dans les usines dans lesquelles le coke est conservé dans des magasins fermés : l'état hygrométrique du coke est à peu près le même dans toute la masse, et il est moins difficile de prélever une prise d'essai qui représente la moyenne de l'approvisionnement.

Matières volatiles. — Le coke, fabriqué avec les soins convenables dans les fours le plus ordinairement employés, ne renferme pas de substance organique non décomposée ; il ne produit aucune flamme quand on le brûle sur une grille, dans un four peu profond et dans un courant d'air très-rapide. Il n'en est pas de même pour le coke provenant de plusieurs usines à gaz, et pour celui qui est produit en grand dans des fours chauffés extérieurement : ils contiennent presque toujours quelques centièmes de matières volatiles. Comme ces matières sont à peu près inutiles dans la plupart des opérations auxquelles le coke est employé, il est important de constater leur présence et d'évaluer leur proportion, qui doit être déduite du poids du coke aussi bien que celle de l'eau hygrométrique, pour l'estimation de l'effet calorifique à produire.

Il est utile d'observer que, dans les appareils de distillation de la houille, la masse de combustible n'est pas soumise dans toutes ses parties à la même température, et que par conséquent la proportion des matières volatiles que contiennent les fragments de coke doit présenter de grandes variations avec la position qu'ils occupaient dans les appareils. Pour évaluer ces matières volatiles on ne peut donc pas prendre un fragment au hasard ; la *prise d'essai* exige encore des précautions minutieuses. Il faut prélever un assez grand nombre de morceaux, les concasser, et prendre une moyenne avec les soins convenables ; sans cela on s'expose à une erreur appréciable dans l'évaluation de la valeur réelle du coke comme combustible fixe.

Matières terreuses et métalliques. — Le coke renferme, en mélange intime ou irrégulier, toutes les matières étrangères contenues dans la houille, plus ou moins altérées par une calcination prolongée. Il est très-important, pour tous les usages du coke, de déterminer la proportion et la nature de ces matières, et pour quelques usages spéciaux, par exemple pour la métallurgie du fer,

il est essentiel d'évaluer à peu près exactement le soufre, l'arsenic, le phosphore, et en général tous les corps qui peuvent nuire à la qualité du produit de l'opération.

Pour ces recherches analytiques on se trouve en présence de grandes difficultés : la première est le choix de la prise d'essai, qui représente un tas un peu considérable du combustible ; elle résulte de l'inégale distribution des matières étrangères dans le coke ; on ne peut l'écarter qu'en prélevant un très-grand nombre de morceaux, les écrasant en gros sable, faisant un mélange aussi intime que possible, et prenant, pour le soumettre au chimiste, une partie du combustible pulvérisé.

La seconde difficulté se présente dans les opérations analytiques ; on ne peut doser que très-imparfaitement le soufre, le phosphore et même l'arsenic, en présence de l'énorme excès de carbone ; il n'est pas possible de déterminer, même approximativement, la silice et l'alumine, et de reconnaître dans quelle proportion le sable et l'argile se trouvent mélangés ; on ne peut pas non plus démontrer à quel état se trouvent le fer et le soufre : le fer est à l'état métallique ou à l'état de sulfure, le soufre est probablement combiné avec le fer ou avec le calcium.

Pour le soufre, le phosphore et l'arsenic, on opère le dosage sur le coke lui-même ; mais pour le fer et pour toutes les matières terreuses, il est nécessaire d'incinérer et de faire l'analyse sur les cendres, ce qui peut donner des indications suffisantes pour la pratique. Ces opérations sont presque toujours très-longues et ne doivent être faites que lorsqu'elles sont nécessaires, c'est-à-dire quand le coke doit être employé dans des opérations de la métallurgie du fer. Lorsqu'il s'agit de combustible destiné aux locomotives, à la métallurgie du plomb, etc., il suffit parfaitement de déterminer la proportion des cendres et de reconnaître à peu près leur composition, soit simplement par un examen à la loupe, soit par quelques essais rapides.

Examen au laboratoire. — D'après les considérations précédentes, un échantillon de coke ayant été choisi convenablement doit être soumis aux opérations suivantes :

1° Détermination de l'eau hygrométrique, par dessiccation à la température de 150 degrés : la pesée du coke pulvérisé et desséché exige les mêmes précautions que celle du charbon de bois, bien que le coke soit un peu moins hygrométrique ;

2° Calcination à température élevée, servant à évaluer les matières volatiles que le coke peut contenir par suite d'une carbonisation imparfaite;

3° Incinération sous le moufle, pesée et analyse qualitative des cendres;

4° Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore sur le coke lui-même; analyse complète des cendres; mais ces opérations ne doivent être faites que dans des cas spéciaux, par exemple pour le coke destiné aux hauts fourneaux, aux fours de mazerio, aux cubilots, etc.

Assez fréquemment le mode de fabrication du coke est parfaitement connu des industriels qui emploient le combustible, et ils sont certains de l'absence des matières volatiles; dans ce cas, la seconde opération est inutile et peut être supprimée; il en est de même quand la présence d'une petite proportion de ces matières n'enlève pas notablement de sa valeur au combustible. Ainsi, par exemple, dans les chemins de fer on cherche principalement le coke qui laisse peu de cendres en brûlant, et on n'attache aucune importance à 2 ou 3 centièmes de matières volatiles qu'il pourrait encore contenir; pour cet emploi spécial, l'examen du coke ne comprend que deux opérations qui peuvent être faites avec rapidité, une fois que la prise d'essai a été convenablement choisie: la détermination de l'eau hygrométrique et celle des cendres.

La proportion de cendres que laisse le coke en brûlant est extrêmement variable; rarement elle est inférieure à 5 pour 100, et c'est la limite qu'on cherche à obtenir pour les locomotives; le plus ordinairement elle s'élève à 10 et 12 pour 100, quelquefois même à 15 et 18 pour 100.

ANTHRACITE.

L'anthracite contient très-peu d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, et perd très-rarement plus de 8 pour 100 de son poids par une forte calcination: il se présente, comme la houille, en bancs plus ou moins puissants, dans lesquels le combustible est mélangé, soit à peu près régulièrement, soit au contraire d'une manière tout à fait irrégulière, avec diverses matières terreuses et avec des pyrites de fer. Il brûle très-difficilement avec une flamme

courte et peu persistante ; la combustion ne peut être entretenue que sous l'action d'un courant d'air énergique, et dans des appareils disposés de telle façon que la température soit extrêmement élevée. En brûlant dans ces conditions, l'anhracite produit plus de chaleur que le coke, et peut être employé avec succès dans un certain nombre d'opérations métallurgiques.

Quand on charge dans un foyer porté au rouge blanc quelques pelletées d'anhracite, les morceaux s'enflamment lentement à mesure qu'ils s'échauffent, mais ensuite se comportent très-différemment suivant la nature du combustible. Assez fréquemment les morceaux décrépitent vivement et se divisent en un grand nombre de fragments très-petits, qui, bien que ne se collant pas entre eux, interceptent plus ou moins complètement le passage de l'air ; c'est ce qui arrive pour les anhracites exploités en France, et cela leur enlève une grande partie de leur valeur. Au contraire, les anhracites exploités dans quelques mines d'Ecosse et d'Amérique supportent parfaitement le feu sans décrépiter, et brûlent à peu près comme le coke, bien qu'un peu plus lentement.

L'anhracite est très-compacte et peu hygrométrique ; les fragments qui n'ont pas été mouillés ne perdent pas plus de 2 pour 100 d'eau par forte dessiccation ; exposé à la pluie, ou plongé dans l'eau, l'anhracite absorbe jusqu'à 5 et 6 pour 100 de ce liquide, et ne le laisse dégager que très-lentement quand il est placé à la température ordinaire dans une chambre sèche ; il faut le soumettre pendant plusieurs heures à une température supérieure à 120 degrés pour lui enlever complètement l'eau.

Les matières terreuses qui se trouvent le plus ordinairement dans l'anhracite sont le sable quartzeux et l'argile schisteuse ; le carbonate de chaux et la dolomie ne se présentent que rarement, il en est de même du fer carbonaté ; au contraire, les pyrites de fer sont fréquemment très-abondantes, quelquefois même en quantité telle qu'il est impossible d'employer le combustible dans la métallurgie du fer. Les cendres, résidu fixe de la combustion, sont habituellement composées de sable, d'argile, d'oxyde de fer et de silicate d'alumine.

La valeur de l'anhracite comme combustible dépend beaucoup de la proportion et de la nature des matières étrangères qui lui sont mélangées ; mais elle dépend encore bien plus de la pro-

priété de ne pas décrépiter au feu. Ce sont là les deux points principaux auxquels il faut s'attacher dans l'examen de ce combustible.

La nature, le mode de dissémination, et la proportion des matières étrangères, doivent être évalués sur le carreau de la mine ou dans les magasins des usines : au laboratoire, on ne peut faire que la détermination des cendres sur un échantillon convenablement choisi.

Quant à la propriété de ne pas décrépiter au feu, on peut la constater très-aisément au laboratoire, en projetant quelques morceaux de l'anhracite proposé dans un four porté au rouge blanc, dans lequel l'appel de l'air est produit par une cheminée très-élevée, et en observant de temps en temps de quelle manière les morceaux se comportent. Cette première partie de l'examen étant faite, il ne reste plus qu'à déterminer la perte par calcination et la proportion des cendres. Ces deux opérations sont faites absolument comme pour la houille.

La détermination du pouvoir calorifique, par fusion avec la litharge, ne présente pas un grand intérêt, parce que l'anhracite est généralement utilisé comme combustible fixe, et que par suite la faculté réductrice ou calorifique des produits de la distillation n'a qu'une importance secondaire. Cependant il peut être utile, dans un petit nombre de cas spéciaux, d'obtenir quelques indications à ce sujet, et alors il faut procéder à la fusion avec la litharge avec les précautions énoncées précédemment pour la houille.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats de l'essai de plusieurs anhracites de diverses localités.

ANTHRACITES.				
	(1)	(2)	(3)	(4)
Carbone fixe.....	0,860	0,915	0,744	0,880
Cendres.....	0,060	0,027	0,195	0,060
Matières volatiles.....	0,080	0,060	0,060	0,060
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>
Plomb avec la litharge.....	30,60	31,60	26,58	30,94
Carbone équivalent.....	0,900	0,930	0,776	0,910
Carbone équivalent aux matières volatiles.....	0,040	0,017	0,032	0,050

(1) Anthracite de *Pensylvanie* (Etats-Unis d'Amérique). — II

est noir, très-brillant, compacte ; il renferme peu de pyrites, ne décrépité pas au feu, et peut être employé dans les hauts fourneaux ; ses cendres sont argileuses.

(2) Anthracite de *la Mure*, près de Grenoble (Isère). — Il est noir, très-brillant, décrépité vivement au feu ; il contient très-peu de pyrites et ses cendres sont principalement argileuses ; les produits de la distillation ont un pouvoir calorifique remarquablement faible.

(3) Anthracite de *Moutiers*, en Savoie. — Il est noir, très-compacte, et contient par places beaucoup de pyrites ; les cendres renferment du sable, de l'argile et de l'oxyde de fer ; il décrépité vivement au feu. A *Saint-Michel-de-Maurienne*, on exploite un combustible presque identique.

(4) Anthracite exploité en Corse. — Il est noir, brillant et compacte ; il renferme quelques pyrites, et ses cendres sont principalement argileuses. Exposés à un feu violent, les fragments se divisent sans vive décrépitation.

GRAPHITE.

Le graphite (ou plombagine) se trouve dans des terrains plus anciens que ceux dans lesquels on rencontre l'anthracite, et généralement il est en masses peu puissantes. Il diffère complètement de l'anthracite par son aspect et par ses propriétés, et ne peut jamais être employé comme combustible. Il est gris métallique, doux au toucher, ne s'écrase pas facilement sous le pilon ; il brûle difficilement et sans aucune flamme, et contient à peine deux ou trois centièmes d'eau hygrométrique et de matières volatiles. Il est presque toujours intimement mélangé avec de l'argile et avec du peroxyde de fer, presque jamais il ne contient de pyrites.

Les usages du graphite sont très-divers.

Quand il est très-pur, il sert à faire les crayons dit *de mine de plomb*. Lorsqu'il est mélangé d'une forte proportion d'argile et qu'il contient peu d'oxyde de fer, il peut être employé pour la fabrication des creusets réfractaires, qui rendent de grands services dans les laboratoires, et pour plusieurs opérations industrielles.

On fabrique ces creusets soit avec du graphite seul, soit avec du graphite mélangé mécaniquement avec des terres réfractaires. Enfin le graphite plus ou moins pur est employé, comme l'huile et les graisses, pour diminuer les frottements des pièces de machines, notamment pour les engrenages.

Pour ces différents usages, l'examen d'un échantillon au laboratoire ne peut pas indiquer à l'industriel la valeur véritable du graphite; cette valeur ne peut être fixée que par des essais faits sur une assez large échelle. Au laboratoire, on peut seulement déterminer la proportion des cendres et leur composition.

Il est bon d'observer que l'incinération ne suffit pas pour faire connaître la proportion de carbone réellement contenu dans un échantillon proposé, parce que l'argile et l'oxyde de fer, mélangés avec le graphite, contiennent ou peuvent contenir de l'eau hygrométrique et combinée. Il faut déterminer la perte par calcination; on obtient approximativement la proportion du carbone en retranchant le poids des cendres du poids du résidu fixe de la calcination.

CHAPITRE IV

AZOTE. Az=175.

L'azote à l'état de gaz a des affinités extrêmement faibles, excepté cependant pour le silicium et pour le titane, avec lesquels il se combine directement; lorsqu'il est à l'état naissant, et lors des transformations des matières organiques azotées, il manifeste deux affinités énergiques, l'une pour l'hydrogène, l'autre pour le carbone, et donne naissance à du gaz ammoniac ou à du cyanogène.

Le gaz ammoniac, qui en présence de l'eau forme une base extrêmement énergique, l'*ammoniaque*, se produit principalement dans les transformations qui ont lieu à une température peu élevée, par la fermentation, par la distillation lente, etc. La formation du cyanogène s'observe surtout quand les matières azotées sont décomposées à une température élevée en présence des métaux.

L'azote, libre ou combiné, est extrêmement répandu dans la nature; il forme à peu près les quatre cinquièmes de l'air atmosphérique, on le trouve en dissolution dans toutes les eaux qui sont à la surface de la terre, ou avec lesquelles l'air peut venir en contact; il existe en quantités plus ou moins considérables à l'état de gaz ammoniac, de sels ammoniacaux divers; à l'état d'azotate, principalement d'azotate de soude et de potasse; un grand nombre de matières organiques sont azotées.

Dans l'industrie, on emploie de nombreux composés dans lesquels entrent l'azote, les azotates de soude et de potasse, les sels ammoniacaux, les cyanures, etc.

Dans les laboratoires, on se sert presque constamment de l'acide azotique, de l'ammoniaque; on a fréquemment à examiner des azotates divers, des cyanures, des matières azotées destinées à l'agriculture, etc.

Nous considérons seulement dans ce chapitre les combinaisons

de l'azote avec l'oxygène, avec l'hydrogène et avec le carbone, et le dosage de l'azote dans les matières organiques en général; nous réservons pour des chapitres suivants tout ce qui se rapporte aux gaz, aux sels ammoniacaux, aux eaux minérales et aux engrais.

§ 1. — Combinaisons de l'azote avec l'oxygène.

L'azote forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons, dont la plus stable est l'acide hypo-azotique; le protoxyde et le bioxyde d'azote ne se présentent jamais, au moins comme corps à doser, dans les opérations analytiques; on n'a que très-rarement à s'occuper de l'acide azoteux et de ses combinaisons avec les bases. L'acide azotique et les azotates sont, au contraire, extrêmement importants, le dosage de l'acide azotique doit être fait très-fréquemment dans les conditions les plus diverses; cet acide est employé presque à chaque instant comme réactif oxydant ou simplement acide. L'acide hypo-azotique est un produit presque constant de la décomposition de l'acide azotique; on le voit se former dans presque toutes les opérations analytiques dans lesquelles l'acide azotique est employé; mais on n'a jamais à le doser.

De ces divers composés de l'azote et de l'oxygène, l'acide azotique est le seul qu'il soit utile d'étudier avec détail; quelques mots suffiront pour toutes les autres combinaisons oxygénées de l'azote.

ACIDE AZOTIQUE.

La composition de l'acide azotique anhydre est représentée par la formule $Az.O^5$: mais ce composé est extrêmement peu stable; on emploie toujours l'acide hydraté, $Az,O^5.HO$, lui-même plus ou moins étendu d'eau. La composition de l'acide anhydre est la suivante :

Azote.....	25,95
Oxygène.....	74,07
	<hr/>
	100,00

T. 1.

10

Celle de l'acide monohydraté est représentée par les nombres :

Acide anhydre.....	85,71
Eau.....	14,29
	100,00

L'acide monohydraté contient 22,22 pour 100 d'azote.

Purification de l'acide azotique. — L'acide azotique est obtenu dans les fabriques de produits chimiques en décomposant l'azotate de soude par l'acide sulfurique, à une température assez élevée pour vaporiser l'acide azotique hydraté : les vapeurs sont condensées dans des appareils convenables. Le produit ainsi obtenu est ordinairement très-impur, et ne peut être employé que pour un très-petit nombre d'opérations de laboratoire. Dans les analyses on ne doit se servir que d'acide pur.

L'acide ordinaire et concentré contient presque toujours :

De l'acide sulfurique, de l'acide hypo-azotique, du chlore ou de l'acide chlorhydrique, du peroxyde de fer ; plus rarement il renferme un peu d'acide iodique ; il est coloré en brun plus ou moins foncé par des matières organiques, toutes les fois que dans les appareils servant à sa préparation on n'a pas évité complètement les bouchons, ou les *luts* de nature organique.

La purification de l'acide ordinaire est presque toujours faite dans les fabriques, cependant il peut être quelquefois nécessaire de la faire au laboratoire, et pour cette raison il est utile d'indiquer de quelle manière il faut procéder¹.

On commence par reconnaître quels corps étrangers renferme l'acide.

On constate la présence de l'acide sulfurique par le chlorure de bariun, en ayant soin d'étendre l'acide proposé d'une très-grande quantité d'eau ; avec cette précaution, l'apparition d'un précipité blanc, quand on verse le chlorure de bariun, indique avec certitude la présence de l'acide sulfurique. Il ne faudrait

¹ Pour préparer au laboratoire une petite quantité d'acide azotique parfaitement pur, le moyen le plus simple est de traiter, dans une cornue de verre, du nitre purifié par l'acide sulfurique en excès : en chauffant avec précautions, et en ne recueillant que les vapeurs non colorées, en ne se servant ni de bouchon ni de lut pour réunir la cornue au ballon condenseur, on obtient très-aisément de l'acide azotique incolore et ne contenant aucune trace d'acide sulfurique.

pas opérer dans une liqueur concentrée, parce qu'on aurait toujours un précipité blanc, cristallin, quand bien même l'acide azotique ne renfermerait pas d'acide sulfurique; l'azotate de baryte et le chlorure de barium sont extrêmement peu solubles dans l'acide azotique concentré. L'aspect cristallin de ces deux sels diffère entièrement de celui du sulfate de baryte; ils sont très-faciles à reconnaître pour un observateur attentif; cependant leur formation au sein de la liqueur acide que l'on essaie peut masquer la précipitation d'une petite quantité de sulfate de baryte, et par conséquent il est indispensable de ne verser le chlorure de barium qu'après avoir ajouté beaucoup d'eau.

Pour reconnaître la présence du chlore, il faut encore étendre de beaucoup d'eau distillée, puis verser quelques gouttes d'azotate d'argent; la formation d'un précipité blanc, se rassemblant en grumeaux par une vive agitation, et changeant de couleur à la lumière, dans le liquide ou après avoir été reçu sur un filtre, est le caractère certain de la présence du chlore. Dans cette recherche qualitative il est nécessaire d'étendre l'acide azotique de beaucoup d'eau, parce que le chlorure d'argent est notablement soluble dans l'acide concentré.

L'acide hypo-azotique se reconnaît aux vapeurs rutilantes que laisse dégager l'acide proposé quand on le chauffe très-doucement, et à la décoloration de l'acide qui se produit en même temps; cependant cette décoloration n'est pas complète dans deux cas différents: 1° quand l'acide contient des matières organiques; 2° quand il renferme une quantité appréciable de peroxyde de fer. Dans le premier cas, la liqueur devient plus brune à mesure qu'on la chauffe davantage; dans le second cas, elle prend la couleur jaune particulière aux sels acides de peroxyde de fer. On peut, par conséquent, s'assurer dans la même opération de la présence de l'acide hypo-azotique et de celle des matières organiques, ou bien, quand ces dernières n'existent pas, de celle du peroxyde de fer.

Quand l'acide proposé renferme des matières organiques, il n'est plus possible de distinguer la coloration jaune que donnerait le peroxyde de fer après l'expulsion de l'acide hypo-azotique, il faut traiter l'acide proposé, préalablement étendu de beaucoup d'eau, par l'ammoniaque et ensuite par l'hydrosulfate d'ammoniaque; la présence du fer est démontrée par un précipité noir,

dont une partie reste longtemps en suspension dans la liqueur et lui donne une coloration verte. Cette coloration est extrêmement sensible, elle permet de reconnaître des traces de fer tellement faibles que l'ammoniaque seule ne produirait aucun précipité appréciable, même en l'absence des matières organiques.

La présence d'une petite quantité d'iodure alcalin dans l'azotate qui est employé à la préparation de l'acide azotique peut donner lieu à la formation d'un peu d'acide iodique; comme cet acide est à peu près insoluble dans l'acide azotique concentré, sa présence dans ce dernier ne peut être constatée que par l'examen des dépôts formés au fond des appareils des fabriques. Les procédés à suivre pour effectuer cette recherche seront indiqués dans le chapitre consacré à l'iode; il est inutile d'en parler ici.

Pour donner un exemple de la purification de l'acide azotique ordinaire, nous supposons qu'il contient de l'acide sulfurique, de l'acide hypo-azotique, du chlore et du peroxyde de fer; c'est là ce qui se présente le plus habituellement dans l'acide livré par les fabricants; la purification est conduite ainsi qu'il suit :

On commence par introduire l'acide dans une grande cornue de verre, à l'aide d'un entonnoir dont le tube plonge jusque dans la panse de la cornue; on évite ainsi que le col soit mouillé par l'acide impur. On chauffe ensuite doucement tant qu'il se produit des vapeurs colorées, sans chercher à les recueillir; dès que les vapeurs deviennent blanches, on fait plonger le col de la cornue dans un ballon ou dans une grande fiole, en refroidissant la surface extérieure avec un linge mouillé; on chauffe de plus en plus, et on retire le condenseur dès que les vapeurs sont de nouveau colorées.

L'acide ainsi obtenu ne renferme pas de fer, il ne renferme même pas d'acide sulfurique, si la distillation a été conduite lentement, mais il n'est pas très-concentré, et il contient toujours plus d'eau que l'acide monohydraté. Pour obtenir l'acide pur et concentré par cette distillation, il faudrait ajouter dans la cornue un petit excès d'acide sulfurique et distiller lentement. Quand on ajoute ainsi de l'acide sulfurique, on n'évite pas tout à fait l'entraînement de cet acide par les vapeurs azotiques; il est nécessaire de purifier l'acide par une seconde distillation lente, après avoir mis dans la cornue une certaine quantité d'azotate de ba-

ryte, assez grande pour transformer certainement tout l'acide sulfurique en sulfate de baryte ¹.

Ces deux distillations font perdre une proportion assez forte de l'acide azotique, car au commencement et à la fin de chacune d'elles il se produit des vapeurs rutilantes, qui proviennent de la décomposition de l'acide azotique, peu stable en présence d'une quantité d'eau limitée; l'acide azotique concentré, pur et inodore, doit donc coûter beaucoup plus cher que l'acide ordinaire.

On n'a pas besoin pour toutes les opérations de laboratoire que l'acide azotique concentré ne contienne pas d'acide hypo-azotique, et on préfère souvent de l'acide *fumant*, coloré en rouge fauve plus ou moins foncé par l'acide hypo-azotique; dans sa préparation, on peut recueillir à peu près la totalité de l'acide réel contenu dans l'acide ordinaire, et son prix est moins élevé que celui de l'acide incolore.

L'acide azotique pur et étendu d'eau ne peut être concentré que par distillation lente avec un petit excès d'acide sulfurique; le produit de la distillation retient presque toujours un peu d'acide sulfurique et d'acide hypo-azotique; on ne peut l'en débarrasser que par les moyens indiqués précédemment, par une seconde distillation lente avec de l'azotate de baryte, et en ne recueillant que les vapeurs incolores.

CARACTÈRES DE L'ACIDE AZOTIQUE ET DES AZOTATES. — L'acide azotique se comporte tantôt seulement comme acide, tantôt comme oxydant, suivant la nature des corps mis en présence, et suivant les conditions dans lesquelles on opère. A froid, et dans des liqueurs très-étendues, il agit principalement comme acide, mais son énergie oxydante, bien qu'affaiblie par la présence d'un excès d'eau, est encore fort sensible; il ne peut pas dissoudre le soufre, le sélénium, etc., mais il décompose encore les sulfures métalliques, soit en dégageant le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, soit en reprenant le soufre à l'état libre, et en formant dans tous les cas des azotates.

¹ Le chlore est généralement expulsé d'une manière bien complète dans la première partie de la première distillation; il n'en reste pas une trace appréciable dans l'acide azotique quand on a soin de ne recueillir que les vapeurs devenues parfaitement incolores. Du reste, on peut employer un moyen certain d'éliminer la totalité du chlore, c'est la digestion préalable avec de l'azotate d'argent. Ce moyen est quelquefois employé dans les laboratoires quand il s'agit de purifier de petites quantités d'acide.

L'acide concentré, surtout à l'aide de la chaleur, est le réactif oxydant le plus fréquemment employé; il est cependant bien moins énergique que le chlore, et surtout que le chlore en présence des alcalis; il ne transforme que difficilement en acide sulfurique le soufre libre et le soufre d'un certain nombre de sulfures métalliques. Il peroxyde assez rapidement les protoxydes de tous les métaux qui forment des peroxydes stables en présence des acides, c'est-à-dire susceptibles de former des sels.

Quelques protoxydes avides d'oxygène, comme ceux de fer et de manganèse, peuvent se combiner avec l'acide azotique, à basse température et dans des liqueurs très-étendues, mais ces composés sont peu stables; ils se décomposent, avec peroxydation du métal, à une température peu supérieure à 0 degré.

Avec les bases qui n'ont aucune tendance à absorber de l'oxygène, l'acide azotique forme des sels, tous solubles et décomposables par la chaleur; la température à laquelle commence la décomposition dépend principalement de l'énergie basique de l'oxyde. Les azotates de peroxyde de fer, d'alumine, de sesquioxyle de chrome, etc., ne supportent pas l'évaporation à sec; ils laissent dégager vers 100 degrés une partie de l'acide, mais leur décomposition n'est complète que vers 450 degrés, et même à cette température il faut un certain temps pour que la totalité de l'acide soit expulsée. Au contraire, les azotates des protoxydes (bases un peu fortes et non suroxydables) résistent parfaitement à l'évaporation à sec, et la plupart d'entre eux ne perdent pas encore de leur acide à 450 degrés.

Cependant, il faut observer que la décomposition des azotates, comparativement stables, est singulièrement facilitée par la présence de certains corps auxquels on devrait théoriquement n'attribuer aucune influence. Ainsi, par exemple, les azotates alcalins, les azotates de chaux, de baryte, etc., lorsqu'ils sont chauffés seuls, n'éprouvent aucune décomposition à 450 degrés; si, au contraire, on évapore à sec une dissolution renfermant avec ces azotates des azotates d'alumine ou de peroxyde de fer, et si on chauffe à 450 degrés le résidu de l'évaporation, on détermine la décomposition partielle des azotates alcalins et alcalins terreux, en même temps que la décomposition complète des azotates d'alumine et de peroxyde de fer. Il est très-probable que bien d'autres corps se comportent comme l'alumine et le peroxyde de fer; par consé-

quent, dans les opérations analytiques dans lesquelles il est nécessaire d'évaporer à sec une liqueur azotique sans décomposer les sels ou quelques-uns des sels contenus, il ne faut pas se fier sur la stabilité connue de chaque azotate pris isolément; il faut tenir compte de tous les corps qui sont en présence dans le résidu de l'évaporation; quelquefois même il est nécessaire de faire des expériences préalables pour connaître quelle action ces corps peuvent exercer sur les azotates qu'on cherche à ne pas décomposer.

Dans les évaporations à sec et dans les calcinations ménagées, l'acide azotique, séparé des bases non peroxydables par l'action de la chaleur, se décompose en oxygène et en acide hypo-azotique; on n'obtient l'acide azotique lui-même que dans un très-petit nombre de cas, par exemple quand pendant l'évaporation la base abandonne une partie de l'acide à une température inférieure à l'ébullition, et avant que toute l'eau soit expulsée.

Les azotates des bases capables de se combiner avec l'oxygène sont décomposés par évaporation à sec, ou par calcination modérée du résidu, plus facilement que les azotates des oxydes d'une énergie basique correspondante, mais non peroxydables. Dans ce cas, l'acide azotique se divise généralement en bioxyde d'azote, qui au contact de l'air donne des vapeurs rutilantes d'acide hypo-azotique, et en oxygène qui est assimilé par l'oxyde.

Chauffés brusquement en présence des matières combustibles, les azotates se décomposent presque tous assez rapidement, quelquefois même avec détonation quand il y a mélange un peu intime de l'azotate avec le corps réductif. Cette décomposition est un des caractères distinctifs des azotates non dissous, on le met en pratique en projetant la matière proposée, pulvérisée, sur des charbons incandescents; la poudre *fuse* lorsqu'elle renferme une quantité appréciable d'azotate.

ACTION DES ACIDES. — Plusieurs acides peuvent déplacer l'acide azotique de ses combinaisons avec les bases; l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont ceux dont il importe le plus de connaître l'action, parce qu'ils sont les plus fréquemment employés dans les analyses.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré, versé sur un azotate en cristaux, déplace au moins partiellement l'acide azotique à la température ordinaire, mais il n'y a décomposition

de l'acide azotique, et dégagement de vapeurs rutilantes, qu'autant que les matières s'échauffent beaucoup par suite de l'action vive de l'acide sulfurique employé en excès. Dans une dissolution concentrée d'azotate, l'acide sulfurique en excès déplace encore l'acide azotique sans décomposition de cet acide et sans production de vapeurs rutilantes, même quand on chauffe à la température de l'ébullition de l'acide azotique; ce dernier distille sans altération, partiellement ou en totalité, suivant la quantité d'acide sulfurique employé. Dans cette distillation, on n'aperçoit des vapeurs rutilantes que si l'excès d'acide sulfurique est assez considérable pour ne pas laisser à la disposition de l'acide azotique la proportion d'eau nécessaire à sa stabilité.

Dans une dissolution renfermant à la fois des bases et les deux acides sulfurique et azotique, il est impossible de savoir quels sont les sels contenus. On ne peut pas admettre que la totalité de l'acide azotique soit déplacée de ses combinaisons par l'acide sulfurique, même quand ce dernier est en excès relativement aux bases. Tous les faits observés jusqu'ici portent, au contraire, à admettre que les bases se partagent entre les deux acides, suivant leurs affinités et suivant leurs quantités relatives. C'est seulement quand on chauffe de manière à distiller l'acide azotique libre que les azotates contenus dans les liqueurs peuvent être progressivement décomposés par l'acide sulfurique, à mesure que la proportion de l'acide azotique libre diminue par suite de sa distillation.

Quand il est utile dans une analyse de transformer des azotates en sulfates, on peut procéder de deux manières :

Chauffer avec un petit excès d'acide sulfurique à une température voisine de 100 degrés jusqu'à ce que les vapeurs n'aient plus d'action sur le papier tournesol bleu, et porter ensuite la liqueur à une température un peu plus élevée, jusqu'à l'apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique; on est alors bien certain de l'expulsion complète de l'acide azotique ;

Placer la dissolution des azotates dans une capsule de porcelaine, ajouter un petit excès d'acide sulfurique, évaporer doucement jusqu'à sec, chauffer enfin très-lentement jusqu'au rouge sombre, et jusqu'à la disparition totale des vapeurs d'acide sulfurique.

Ce second moyen est employé quand il est nécessaire d'ob-

tenir des sulfates neutres, le premier s'applique aux cas spéciaux dans lesquels on doit obtenir les sulfates dans une liqueur sulfurique un peu acide.

Acide chlorhydrique.—L'acide chlorhydrique décompose l'acide azotique, très-lentement à la température ordinaire, vivement à l'aide de la chaleur, en produisant du chlore et de l'acide hypoazotique; le mélange des deux acides, connu sous le nom d'*eau régale*, est fréquemment employé comme oxydant énergique. En présence des matières oxydables, la décomposition de l'acide azotique est plus complète, il se produit toujours du bioxyde d'azote. L'acide chlorhydrique décompose tous les azotates; l'action est lente et partielle quand on opère à la température ordinaire et dans des liqueurs très-étendues; elle est plus vive quand on verse l'acide chlorhydrique concentré dans une dissolution, elle-même concentrée d'azotates, et surtout quand on fait chauffer.

Dans le premier cas, on n'observe aucune coloration bien sensible, mais la mise en liberté d'une partie de l'acide azotique peut être rendue évidente par l'action dissolvante qu'exerce la dissolution sur certains métaux, qui sont, comme l'or, insolubles dans l'acide chlorhydrique seul, mais solubles dans le mélange des deux acides.

Dans le second cas, on observe des vapeurs colorées presque aussi intenses que celles de l'eau régale concentrée, et la liqueur possède les mêmes propriétés oxydantes.

Toutefois, il est extrêmement difficile de détruire par l'acide chlorhydrique la totalité de l'acide azotique des azotates; on n'atteint ce résultat qu'en opérant dans des liqueurs concentrées, en chauffant fort et longtemps, et en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique. La décomposition des dernières traces de l'acide azotique n'est certaine que quand on n'observe plus aucune vapeur colorée se dégager de la liqueur fortement chlorhydrique.

Ce mode de transformation des azotates en chlorures ne peut pas, en général, être employé dans les analyses, à cause de la facilité avec laquelle la plupart des chlorures métalliques sont entraînés par les vapeurs d'eau et d'acide.

On réussit plus rapidement la décomposition de l'acide azotique par évaporation à sec avec un excès d'acide chlorhydrique, mais ce mode d'opérer présente encore plus d'inconvénients que le

précédent, parce que l'entraînement et la volatilisation des chlorures sont encore plus forts.

Autres acides. — Parmi les autres acides capables de déplacer l'acide azotique, on peut citer l'acide phosphorique, l'acide silicique et l'acide oxalique.

L'acide phosphorique agit à peu près comme l'acide sulfurique; il ne chasse complètement l'acide azotique que lorsqu'il est en excès, et lorsque son action est aidée par la chaleur.

L'acide silicique est déplacé par l'acide azotique tant que la température est inférieure au point d'ébullition de ce dernier acide; au contraire, quand on chauffe au-dessus de 100 degrés un mélange intime de silice et d'azotates contenant des bases fortes, l'acide azotique est expulsé au moins en partie, et en même temps décomposé en oxygène et en acide hypo-azotique. Ces deux réactions ont lieu assez souvent dans les analyses des silicates.

L'acide oxalique ne déplace l'acide azotique que lorsqu'il est en très-grand excès, et à une température voisine de l'ébullition; pour constater cette action, il faut opérer sur des azotates alcalins, afin que l'insolubilité des oxalates ne puisse pas être considérée comme une des causes de la décomposition des azotates. La transformation des azotates en oxalates par l'action de l'acide oxalique, et par l'évaporation à sec de la liqueur, a été utilisée par plusieurs chimistes pour quelques cas spéciaux de l'analyse minérale: mais cette application est difficile, et présente un inconvénient très-grave, l'impureté plus ou moins grande de l'acide oxalique, qui doit être employé en grand excès.

COMPOSITION. — Les azotates neutres sont représentés par la formule $AzO^5 + RO$; ce sont les sels qui sont le plus habituellement employés; on a pu préparer quelques sous-azotates, mais il est extrêmement rare qu'on ait à les examiner; dans les opérations analytiques, on a seulement à considérer les azotates neutres, ou les dissolutions des bases dans l'acide azotique en excès.

CARACTÈRES. — Il est assez facile de reconnaître la présence de l'acide azotique, libre ou combiné, quand il existe en quantité notable dans une matière solide ou dans une dissolution; il faut, au contraire, une très-grande habileté, unie à beaucoup d'attention, pour constater les traces ou des poids extrêmement faibles de

cet acide, qui existent dans les plantes, dans les terres, ou même dans certaines matières minérales.

Il est utile de savoir quels sont les principaux procédés qui ont été proposés pour reconnaître les quantités plus ou moins faibles d'acide azotique ou d'azotates, afin que dans chaque cas spécial on puisse choisir celui dont l'application peut être la plus commode.

Si la matière proposée est solide, on la traite par de l'eau bouillante, et on opère sur la liqueur la recherche de l'acide azotique; on peut donc toujours supposer qu'il s'agit de constater la présence de cet acide dans une dissolution plus ou moins étendue.

On prépare une dissolution un peu concentrée de sulfate de protoxyde de fer; on la rend notablement acide par l'acide sulfurique; on y verse goutte à goutte la liqueur proposée, après s'être assuré qu'elle ne renferme ni matières organiques, ni bromure, ni iodure. Quand elle contient de l'acide azotique ou un azotate, la dissolution de sulfate de fer devient presque immédiatement brune; cette coloration disparaît quand on fait chauffer, et on voit des vapeurs rutilantes apparaître à la surface toutes les fois que l'acide azotique est en quantité appréciable.

Premier
procédé.

La coloration brune est due à la décomposition de l'acide azotique par le sel de protoxyde de fer, dont une partie est peroxydée; il se produit du bioxyde d'azote qui se dissout dans le sulfate de protoxyde non modifié, et le colore en brun; le bioxyde se dégage quand on chauffe, et la couleur brune disparaît; au contact de l'air, le bioxyde d'azote produit de l'acide hypo-azotique, dont les vapeurs rutilantes sont visibles quand elles sont en proportion notable.

Les matières organiques enlèvent à cette réaction toute sa netteté, car la plupart d'entre elles communiquent une coloration brune à l'acide sulfurique; cette coloration peut être attribuée à tort à l'acide azotique, ou bien, si on a constaté l'existence des matières organiques, on ne peut plus se convaincre de la présence de l'acide azotique. Il est vrai que la couleur brune, due aux matières organiques, ne disparaît pas rapidement à une douce chaleur, et qu'ensuite il ne se produit pas de vapeurs rutilantes. Mais lorsqu'une matière renferme des composés organiques et en même temps une très-faible quantité d'acide azotique, les vapeurs rutilantes ne sont plus appréciables quand on chauffe la liqueur sulfurique; les caractères précédents ne per-

mettent plus de constater avec certitude la présence de l'acide.

Les bromures et les iodures sont décomposés par l'acide sulfurique et colorent la dissolution de sulfate de fer ; la teinte n'est pas la même que celle donnée par le bioxyde d'azote, mais il peut y avoir facilement confusion quand il s'agit de constater des quantités très-faibles d'acide azotique. En chauffant la liqueur sulfurique on volatilise le brome et l'iode, et on obtient à la surface du liquide des vapeurs colorées en rouge brun et en violet, très-difficiles à distinguer des vapeurs d'acide hypo-azotique. Pour ces motifs il est essentiel que la liqueur proposée ne renferme ni brome ni iode.

On peut modifier le procédé de telle manière qu'il puisse être appliqué à une quantité très-petite, à quelques gouttes de la liqueur dans laquelle on recherche l'acide azotique. Sur la face bien nette d'un gros cristal de sulfate de protoxyde de fer on étale deux ou trois gouttes d'acide sulfurique un peu étendu, puis cinq ou six gouttes de la liqueur proposée ; quand elle contient de l'acide azotique, on voit une coloration brune se répandre sur toute la partie mouillée du cristal. Les réactions sont les mêmes que celles qui ont lieu dans la dissolution.

Ces caractères sont assez délicats, mais très-sensibles entre les mains d'un chimiste habile ; ils permettent de reconnaître des traces d'acide azotique.

Second
procédé.

Quand on fait chauffer jusqu'à l'ébullition de l'acide chlorhydrique avec une dissolution contenant de l'acide azotique ou des azotates, la liqueur acide acquiert les propriétés de l'eau régale, et peut dissoudre les métaux insolubles dans l'acide chlorhydrique seul ; cette propriété peut être utilisée pour reconnaître l'acide azotique dans une liqueur.

On commence par faire bouillir pendant quelque temps, au moins un quart d'heure, dans une petite fiole, de l'acide chlorhydrique pur, dans lequel on a mis un très-mince fragment de feuille d'or ; on constate que l'or ne disparaît pas par cette ébullition prolongée, et par conséquent que l'acide chlorhydrique employé est parfaitement exempt d'acide azotique. Dans l'acide, maintenu à l'ébullition, on verse ensuite une certaine quantité de la liqueur proposée ; la persistance ou la disparition de l'or métallique prouve l'absence ou la présence de l'acide azotique.

Ce procédé est d'une sensibilité très-grande, mais il ne peut

être appliqué qu'aux liqueurs qui ne renferment ni matières organiques, ni bromure ni iodure métalliques, et qui ne contiennent aucun composé capable d'agir sur l'acide chlorhydrique avec production de chlore.

Les matières organiques pourraient accaparer l'action oxydante, et, en préservant la feuille d'or, faire supposer l'absence de l'acide azotique. Les iodures, et même les bromures, sont presque tous décomposés par l'acide hydrochlorique concentré avec séparation d'une partie de l'iode et du brome à l'état libre; comme l'iode attaque rapidement l'or, la disparition du métal ne serait plus une preuve de la présence de l'acide azotique; il en serait de même pour le cas où la liqueur contiendrait des composés oxygénés, autres que l'acide azotique, et susceptibles de produire du chlore avec l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique libre mis en contact avec la *brucine* lui donne une coloration rouge très-intense, sensible encore pour de simples traces d'acide; mais les azotates n'ont pas la même propriété. On ne doit donc chercher à appliquer ce caractère qu'après avoir mis l'acide azotique en liberté par l'action de l'acide sulfurique; il faut, de plus, avoir soin que la base organique soit en excès relativement à tous les acides qui sont mis en présence avec elle. Il est, du reste, assez rare que les liqueurs, dans lesquelles on doit habituellement rechercher l'acide azotique, se prêtent à l'application commode de ce procédé; pour ce motif il est inutile d'insister davantage.

Troisième
procédé.

Les procédés indiqués ci-dessus sont employés principalement quand on ne s'attend à trouver dans la liqueur donnée qu'une très-faible quantité d'acide azotique; ils sont d'une application facile quand l'acide ou les azotates existent en proportion notable; mais dans ce cas il est plus simple de traiter la liqueur par l'acide sulfurique concentré et en excès, et par la tournure de cuivre. Le métal est oxydé par l'acide azotique, il se produit du bioxyde d'azote et de sulfate de cuivre; la présence de l'acide azotique est constatée par les deux caractères suivants: dissolution du cuivre, qu'il est facile de reconnaître par la coloration bleue de la liqueur ou par l'action de l'hydrogène sulfuré; production de vapeurs rutilantes, facilement reconnaissables à leur couleur et à leur odeur particulière. L'expérience est conduite ainsi qu'il suit:

Quatrième
procédé.

On met dans un ballon de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique; on fait chauffer à environ 80 degrés et pendant une demi-heure, afin de constater que le cuivre ne se dissout pas et que l'acide sulfurique employé ne contient pas d'acide azoteux; quand on s'est bien assuré du fait, on verse dans le ballon une petite quantité de la liqueur proposée, on observe s'il se produit des vapeurs rutilantes et si en même temps le liquide se colore en bleu. Quelquefois les indications obtenues sont tellement faibles, qu'on est incertain de la présence de l'acide azotique, et qu'on peut seulement affirmer que, si cet acide existe dans la liqueur, il ne s'y trouve qu'en proportion extrêmement petite; dans ce cas on doit essayer l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution sulfurique, préalablement étendue d'eau, et vérifier s'il s'est dissous une petite quantité de cuivre. Cependant il est encore préférable de recommencer l'expérience en employant l'un des deux premiers procédés indiqués précédemment.

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE. — Le dosage direct de l'acide azotique est presque toujours impossible; dans la plupart des cas, on doit se borner à des évaluations plus ou moins exactes par des procédés assez compliqués. Les méthodes proposées jusqu'ici sont très-diverses; pour chaque cas spécial il faut imaginer des procédés nouveaux, ou tout au moins modifier ceux qui sont connus. Nous devons nous borner à faire connaître quelles sont les principales méthodes employées dans un petit nombre de cas particuliers; ces exemples suffiront pour mettre en évidence les difficultés que présente l'évaluation de l'acide azotique, et les précautions qu'il convient de prendre pour obtenir des résultats à peu près exacts.

Premier cas. — Supposons qu'on ait à déterminer la proportion d'acide azotique anhydre contenu dans une dissolution qui ne renferme aucun autre acide et aucune base. On peut procéder de deux manières : 1^o opérer avec l'oxyde de plomb en suivant la méthode générale, précédemment indiquée pour le dosage de l'eau dans les oxacides; 2^o évaluer la proportion de l'acide à l'aide d'une dissolution alcaline titrée.

Premier
procédé.

On pèse un volume déterminé de l'acide étendu proposé; on le met dans un creuset de porcelaine taré exactement, et on ajoute un poids p de litharge pulvérisée, tel que la base soit certaine-

ment en grand excès relativement à l'acide; on laisse en digestion pendant au moins douze heures, en agitant fréquemment, puis on évapore progressivement jusqu'à sec et on chauffe à 100 degrés; la dessiccation peut être considérée comme terminée quand deux pesées successives, faites à un intervalle de trois ou quatre heures, accusent le même poids. En retranchant de ce poids, devenu invariable, la tare du creuset et le poids p de litharge employée, on a *par différence* la proportion cherchée de l'acide azotique.

Le résultat obtenu par cette méthode n'est pas toujours très-exact; on n'est pas sûr d'enlever complètement l'eau à l'azotate de plomb à la température de 100 degrés, et d'un autre côté, on doit hésiter à chauffer plus fortement, dans la crainte de décomposer une partie de l'azotate de plomb. La difficulté de dessécher complètement l'azotate est plus grande quand le poids de la matière contenue dans le creuset est plus considérable, parce qu'il n'est pas possible de chauffer uniformément toute la masse, surtout quand on n'a pas une étuve à sa disposition. Sur un bain de sable, les parties qui sont immédiatement en contact avec la porcelaine sont plus fortement chauffées que celles qui en sont éloignées; ces dernières ne peuvent être portées à 100 degrés que si les premières sont à une température plus élevée. Il résulte de là que, si la dessiccation doit être faite sur un bain de sable, il est essentiel de se servir d'un creuset assez grand; ou d'une capsule plate assez large, pour que la matière desséchée n'ait au fond du vase qu'une très-faible épaisseur. Cette précaution n'est pas aussi essentielle quand on se sert d'une étuve; cependant, même avec cet appareil, il est prudent de ne pas donner une épaisseur trop grande au mélange d'azotate de plomb et de litharge en excès.

On peut évaluer beaucoup plus exactement et bien plus rapidement la proportion de l'acide azotique contenue dans un volume déterminé de la liqueur proposée, en mesurant le volume d'une dissolution alcaline titrée d'avance, qu'il est nécessaire de verser dans l'acide pour arriver à la saturation exacte.

Seco
procé

La dissolution alcaline titrée se prépare de la manière suivante: on dissout un certain poids de potasse caustique dans un litre d'eau pure; la dissolution est mise dans un flacon bouché à l'émeri; on agite fortement de manière à rendre la liqueur bien homogène, et on en remplit une burette graduée. On verse progressivement le liquide de la burette dans un verre à pied conte-

nant un volume déterminé d'acide sulfurique étendu, et de titre connu, légèrement coloré par deux ou trois gouttes d'une dissolution étendue de teinture de tournesol; on a soin d'agiter constamment, et on cesse de verser la liqueur alcaline au moment où on voit la couleur rouge passer au bleu; on lit alors sur l'échelle de la burette le volume V de la liqueur qui a été employée pour saturer un poids connu p' d'acide sulfurique réel. Le titre de l'acide sulfurique peut être déterminé de bien des manières; la plus certaine est le dosage de l'acide à l'état de sulfate de baryte, dosage qui sera décrit plus loin. Cette première expérience indique que le volume V de la dissolution alcaline sature un poids p' d'acide sulfurique, et par conséquent pourrait saturer, dans les mêmes circonstances, un poids d'acide azotique égal à $p' \cdot \frac{\text{Az.O}^5}{\text{S.O}^3}$ ou $p' \cdot \frac{675}{500}$ ou $p' \cdot 1,350$.

Le titre de la dissolution alcaline étant ainsi déterminé, on remplit de nouveau la burette; on mesure un volume A de l'acide étendu proposé, et on le verse dans le même verre qui a servi à la première expérience; on colore l'acide par deux ou trois gouttes de teinture de tournesol, et on verse peu à peu la liqueur alcaline de la burette dans le verre, en agitant constamment, et en cherchant à saisir le moment précis où la couleur rouge vire au bleu. On lit alors sur l'échelle de la burette le volume V' de liqueur employé. La quantité x d'acide azotique réel contenu dans le volume A est donnée par la proportion :

$$x : 1,350 p' :: V' : V \quad x = \frac{V'}{V} \times 1,350 p'.$$

La cause principale d'erreur dans ce mode d'évaluation de l'acide azotique se trouve dans l'appréciation du point exact de saturation des acides, et dans la lecture des volumes de liqueur alcaline employés dans les deux expériences. Avec un peu d'habitude on arrive à saisir assez bien le point de saturation, à faire les lectures à moins de $1/10$ de centimètre cube, et à faire des erreurs de même ordre sur les deux volumes V et V' . On atteint plus facilement ce résultat quand on a soin de disposer les degrés de concentration des deux liqueurs titrées, alcaline et sulfurique, de manière à employer dans les deux expériences à peu près les

mêmes volumes de liqueurs titrées et de liqueurs acides. C'est là, du reste, une condition essentielle de réussite pour toutes les déterminations analogues par des liqueurs titrées.

Second cas. — Considérons, comme second exemple, l'évaluation de l'acide azotique contenu en assez forte proportion dans une dissolution saline, qui renferme comme acides les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique, et comme bases, des protoxydes qui ne soient pas susceptibles de se combiner avec l'oxygène; supposons, de plus, qu'on se soit assuré que la liqueur renferme seulement des sels neutres. Dans ces conditions, il est possible d'évaluer l'acide azotique par différence en dosant exactement toutes les bases et les deux acides sulfurique et chlorhydrique. Les dosages étant faits, on calcule les poids d'oxygène contenus dans les bases, soit o la somme de ces poids; on calcule ensuite le poids α d'oxygène de l'acide sulfurique, et le poids β d'oxygène correspondant à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique.

Dans les sulfates neutres, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est de 3 : 1; dans les chlorures, considérés comme produits par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec les oxydes, le rapport de l'hydrogène de l'acide à l'oxygène de la base est précisément égal au rapport des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène. De ces compositions des sulfates et des chlorures on conclut que dans la liqueur proposée le poids de l'oxygène des oxydes, combinés avec les acides sulfurique et chlorhydrique, est égal à $\frac{1}{3}\alpha + \beta$, et par conséquent que la différence $o - (\frac{1}{3}\alpha + \beta)$ représente l'oxygène des bases combinées avec l'acide azotique. Dans les azotates neutres, dont la composition est représentée par la formule $AzO^3 + RO$, le poids de l'oxygène de l'acide est quintuple du poids de l'oxygène des bases. Le poids de l'oxygène de l'acide azotique contenu dans la liqueur proposée est donc égal à $5(o - (\frac{1}{3}\alpha + \beta))$, et la quantité cherchée x d'acide azotique est :

$$x = \frac{675}{500} 5(o - (\frac{1}{3}\alpha + \beta)) = 6,75(o - (\frac{1}{3}\alpha + \beta)).$$

Le degré d'exactitude de cette détermination par différence dépend principalement des difficultés que présentent les dosages

des oxydes, car ceux des deux acides sulfurique et chlorhydrique peuvent être faits très-exactement. Toutes les erreurs commises dans les dosages divers sont réparties, avec des coefficients variables suivant les équivalents des métaux, sur l'évaluation de l'acide azotique. Il est d'ailleurs impossible de se servir de ce procédé quand on n'est pas parfaitement certain de la neutralité de tous les sels contenus dans la dissolution.

Troisième cas. — On a souvent à déterminer l'acide azotique dans les liqueurs acides, ou du moins dans des liqueurs dont la neutralité n'est pas parfaitement démontrée, et auxquelles ne s'applique pas le procédé dont il vient d'être question; on peut se servir de la méthode suivante, basée sur les actions oxydantes que l'acide azotique et le permanganate de potasse exercent sur le protochlorure de fer.

Dans une dissolution chlorhydrique de protochlorure de fer, titrée d'avance, et portée à une température voisine de l'ébullition, on verse un volume connu de la liqueur proposée, en ayant soin que le protochlorure de fer soit certainement en excès. Par l'action de l'acide chlorhydrique, la totalité de l'acide azotique est décomposée, en bioxyde d'azote qui se dégage, et en oxygène qui fait passer à l'état de perchlorure une quantité correspondante de protochlorure de fer. Dès que la réaction est terminée, ce qui est indiqué par la disparition des vapeurs rutilantes, on détermine, à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse, la proportion de protochlorure de fer que renferme encore la liqueur; cette proportion étant connue, on peut calculer la quantité de protochlorure que l'action de l'acide azotique a fait passer à l'état de perchlorure, et, par suite, calculer l'acide azotique cherché.

L'opération est divisée en trois parties : préparation de la dissolution titrée de perchlorure de fer; préparation de la dissolution titrée de permanganate; expérience servant à l'évaluation de l'acide azotique contenu dans la liqueur proposée.

On prépare la dissolution de protochlorure de fer en dissolvant un poids connu de fer bien pur dans l'acide chlorhydrique en excès; dès que tout le fer a disparu, on étend avec de l'eau récemment bouillie, on note le volume total, et on conserve la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, en évitant autant que possible le contact de l'air: Il est commode, pour les calculs ulté-

rieurs, de faire en sorte qu'un litre de la dissolution chlorhydrique contienne 10 grammes de fer; alors 100 centimètres cubes renferment 1 gramme de fer à l'état de protochlorure, et correspondent à 0^{sr},322 d'acide azotique ¹.

Pour la dissolution de permanganate de potasse, on n'a pas besoin de connaître avec exactitude le poids du sel contenu, ce qui d'ailleurs serait assez difficile à déterminer directement. On en prend le titre en la versant progressivement, au moyen d'une burette graduée, dans une fiole contenant 100 centimètres cubes de la dissolution chlorhydrique de protochlorure de fer, chauffée à 80 degrés environ. On agite constamment; à chaque addition de permanganate, la liqueur se colore en rouge plus ou moins foncé, la coloration disparaît presque immédiatement tant qu'il reste du protochlorure de fer. Il faut saisir exactement le moment où la couleur rouge devient persistante, et où par conséquent la transformation du protochlorure de fer est achevée. On lit sur l'échelle de la burette le volume *v* employé de la dissolution de permanganate; ce volume correspond à la perchloruration de 1 gramme de fer ou à 0^{sr},322 d'acide azotique. Il est bon que la concentration du permanganate soit telle que le volume *v* soit au moins égal à la capacité d'une burette.

L'évaluation de l'acide azotique dans la liqueur proposée est faite de la manière suivante : on verse dans une fiole de 1/2 litre de capacité 100 centimètres cubes de la dissolution titrée de perchlorure de fer, puis un volume déterminé ou un poids connu de la liqueur proposée, en ayant soin de faire varier cette quantité avec la proportion d'acide azotique qu'on présume devoir y être contenue; il est essentiel que tout le fer ne puisse être perchloruré par la décomposition de l'acide azotique. On fait chauffer jusqu'à l'ébullition, tant qu'on aperçoit des vapeurs rutilantes à l'orifice de la fiole. On verse ensuite progressivement la dissolution de permanganate, contenue dans une burette, en cherchant à saisir le point précis où la liqueur reste colorée par une goutte de la dissolution de permanganate; on lit alors sur l'échelle de la burette le volume *v'* qu'il a fallu verser pour compléter la perchloruration du fer, déjà faite en partie par l'acide azotique. Ce

¹ L'équivalent de l'acide azotique, Az, O³, cédant 3 équivalents d'oxygène au protochlorure, transforme 6 Fecl en perchlorure; 675 d'acide azotique répondent à 6 Fe ou à 2,100 de fer.

volume v' répond à $0^{\text{gr}},322 \cdot \frac{v'}{v}$ d'acide azotique, et par conséquent la quantité x d'acide azotique, libre ou combiné, contenu dans la liqueur proposée est :

$$x = 0^{\text{gr}},322 - 0^{\text{gr}},322 \frac{v'}{v} = 0^{\text{gr}},322 \left(\frac{v - v'}{v} \right)$$

On voit, d'après cette formule, que les erreurs commises dans les déterminations des volumes v et v' ont d'autant moins d'influence sur l'exactitude de l'évaluation de l'acide azotique que le volume v est plus grand, et en même temps que la différence $v - v'$ est plus petite. Il est très-facile d'étendre la dissolution de permanganate et de faire en sorte que le volume v soit égal à deux ou trois fois la capacité de la burette; on ne peut pas, au contraire, abaisser la différence $v - v'$ au delà d'une certaine limite; il est indispensable qu'elle soit beaucoup plus grande que les erreurs que l'on peut commettre dans les déterminations des volumes employés des liqueurs titrées.

Il est bon d'observer que les degrés de concentration des dissolutions titrées doivent varier, pour les différents cas qui peuvent se présenter, et suivant la quantité de liqueur sur laquelle on peut opérer; il est facile de voir, d'après ce qui précède, dans quel sens il faut modifier les concentrations dans chaque cas spécial. Il est évident d'ailleurs que ce procédé n'est pas applicable aux liqueurs qui ne contiennent que de petites quantités d'acide azotique.

Entre les mains d'un chimiste habitué à ce genre d'expériences, la méthode que nous venons d'exposer peut donner des résultats assez exacts, mais sous la condition expresse que la liqueur dans laquelle il s'agit d'évaluer l'acide azotique ne contienne aucun corps qui puisse agir comme oxydant sur le protochlorure de fer, ou comme réductif sur l'acide azotique et sur le permanganate de potasse. Cette restriction enlève à la méthode tout caractère de généralité, attendu que fréquemment il faut évaluer l'acide azotique en présence des matières organiques.

Quatrième cas. — L'évaluation de l'acide azotique contenu, en proportion souvent extrêmement faible, dans les terres destinées à la production du salpêtre, dans les terrains incultes ou cul-

tivés, dans les engrais azotés, dans les diverses parties des plantes, etc., présente de grandes difficultés que plusieurs chimistes distingués ont cherché dans ces derniers temps à surmonter par des procédés ingénieux. Le plus rationnel, et le seul qu'il importe de faire connaître, est une modification de la méthode précédente.

La matière dans laquelle on veut déterminer l'acide azotique est épuisée par l'eau bouillante, la liqueur obtenue est traitée par l'acide chlorhydrique et par le protochlorure de fer, ce qui dégage à l'état de bioxyde la totalité de l'azote contenu à l'état d'azotate. Le bioxyde est transformé en ammoniaque par l'action de l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur et de l'éponge de platine, ou bien par l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de la chaux sodée. L'ammoniaque produite est recueillie dans un acide, et sa proportion est évaluée par les procédés qui seront indiqués tout à l'heure. La proportion de l'acide azotique est calculée d'après la relation des équivalents, AzO^3 et AzH^4O , de l'acide et de l'ammoniaque : 325 d'ammoniaque répondent à 675 d'acide azotique.

La transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque par l'hydrogène n'est applicable qu'à de très-petites quantités d'acide azotique; la transformation par l'hydrogène sulfuré réussit au contraire très-bien pour des quantités appréciables de cet acide.

Emploi de l'hydrogène. — L'appareil employé pour l'expérience est représenté planche I, figure 6. Ses parties essentielles sont : deux ballons B, B' d'environ un quart de litre de capacité; un tube à combustion C, et un tube à boules D, contenant l'acide sulfurique destiné à recueillir l'ammoniaque.

Premier
procédé.

Dans le ballon B on met : un volume déterminé de la liqueur contenant l'acide azotique; environ 150 centimètres cubes d'une dissolution concentrée de protochlorure de fer; et 3 ou 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Le ballon est placé sur un support qui permet de le chauffer en temps convenable jusqu'à l'ébullition, à l'aide d'un fourneau portatif ou d'une lampe à alcool. Le bouchon est traversé par deux tubes *b*, *b'*; le premier *b* amène jusqu'au fond du ballon un courant d'hydrogène, produit dans un appareil spécial; le second *b'* conduit les gaz jusque dans le fond du ballon B'.

Ce second ballon contient une dissolution concentrée de po-

tasse caustique et un peu de mercure : le métal sert seulement à donner par son poids la stabilité convenable au ballon, qui est plongé dans un grand vase contenant de l'eau froide.

Un second tube, qui traverse le bouchon du ballon B', conduit les gaz dans le tube C, C'est un tube à combustion en verre vert, analogue à ceux qui sont employés pour les analyses organiques; il est effilé à ses deux extrémités, de manière à pouvoir être relié aux tubes b'' et D. Il contient du côté de b'' un tampon d'asbeste, de la chaux sodée, puis de l'éponge de platine en petites boules; le platine est maintenu de l'autre côté par un second tampon d'asbeste; le tube est entouré d'une feuille de clinquant et placé sur une grille à analyses organiques.

Ces différentes parties de l'appareil étant montées, le dégagement d'hydrogène est mis en activité; un quart d'heure après il est permis de supposer que tout l'air a été expulsé; on commence à chauffer le tube à combustion un peu au-dessus du rouge sombre; on voit alors des gouttes d'eau se former à l'extrémité du tube; quand elles ont cessé de se produire, on met en place le tube à boules contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré préalablement.

On peut alors procéder à la décomposition de l'acide azotique. On chauffe progressivement le ballon B jusqu'à l'ébullition, en ayant soin d'entretenir le courant d'hydrogène très-rapide, et de chauffer le tube à combustion au-dessus du rouge sombre. Dans la liqueur chlorhydrique portée à l'ébullition, l'acide azotique est décomposé peu à peu par le protochlorure de fer, il se dégage du bioxyde d'azote, qui passe dans le ballon B' avec l'hydrogène en grand excès, avec la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique. Dans le ballon B' l'acide chlorhydrique et l'eau sont en grande partie retenus, il en passe cependant encore une certaine quantité dans le tube à combustion, en même temps que le bioxyde d'azote et l'hydrogène. La chaux sodée, placée en tête du tube, a pour effet de retenir l'eau et l'acide chlorhydrique entraînés par les gaz; les deux gaz, bioxyde d'azote et hydrogène, arrivent seuls sur l'éponge de platine : cette éponge métallique détermine la transformation du bioxyde d'azote en eau et en ammoniaque, qui sont absorbées par l'acide sulfurique contenu dans le tube à boules.

On ne peut reconnaître à aucun caractère spécial à quel moment la décomposition de l'acide azotique est terminée; mais le

procédé n'étant applicable qu'à de très-petites quantités d'acide, on peut considérer la décomposition comme terminée quand on a chauffé le ballon B à l'ébullition pendant dix minutes; après ce temps on enlève la lampe à alcool ou le fourneau, et on fait encore passer le courant d'hydrogène pendant cinq minutes, afin de balayer l'appareil et de faire arriver dans le tube à boules la totalité de l'ammoniaque produite par la décomposition de l'acide azotique. L'évaluation de l'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique titré sera indiquée plus loin.

L'éponge de platine ne conserve son activité que pour un petit nombre d'opérations, à moins que dans chacune d'elles on n'ait à évaluer seulement quelques milligrammes d'acide azotique. D'après les expériences faites sur des quantités déterminées d'azotate de potasse, la transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque n'est pas complète quand on opère sur plus de 3 centigrammes d'acide azotique; pour des poids plus forts on n'obtient que des résultats assez inexacts et toujours trop faibles.

L'inefficacité du procédé, quand l'acide azotique est en proportion un peu forte, n'a pas encore été bien clairement expliquée; on peut l'attribuer à deux causes: d'abord à ce que l'éponge de platine perd très-rapidement sa faculté de faire réagir l'hydrogène sur le bioxyde d'azote, en sorte que la transformation en ammoniaque n'est complète que dans les premiers moments de l'expérience; ensuite à ce que l'hydrogène doit être en énorme excès et en mélange intime avec le bioxyde d'azote, conditions d'autant plus difficiles à remplir dans l'appareil employé que la quantité de bioxyde d'azote est plus grande.

Peut-être réussirait-on la transformation d'un poids un peu fort d'acide azotique en ralentissant beaucoup la production du bioxyde d'azote.

Emploi de l'hydrogène sulfuré. — L'appareil employé est presque identique à celui qui vient d'être décrit; seulement on doit disposer à côté du tube *b''*, qui amène les gaz dans le tube à combustion, un autre tube par lequel on puisse faire arriver en même temps un courant d'hydrogène sulfuré. Le tube à combustion ne contient pas d'éponge de platine, il est entièrement rempli de chaux sodée.

Second
procédé.

L'opération est conduite à peu près de la même manière que dans le premier procédé :

On commence par chasser l'air de l'appareil en faisant passer un courant un peu rapide d'hydrogène, puis on chauffe le tube à combustion ; on met en place le tube à boules, contenant l'acide sulfurique titré, dès que l'eau cesse de paraître en gouttelettes à l'extrémité du tube à combustion. On fait alors arriver simultanément l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène, et on porte le ballon B à l'ébullition.

Le bioxyde d'azote, produit par la décomposition de l'acide azotique, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène, entraînant encore une petite quantité d'eau et d'acide chlorhydrique, arrivent sur la chaux sodée. L'acide et l'eau sont absorbés par les premières parties de la chaux dans le bout du tube qui sort de la grille ; les gaz seuls pénètrent jusque dans la partie chauffée un peu au-dessus du rouge sombre ; là se passe entre l'hydrogène sulfuré et le bioxyde d'azote la réaction qui transforme ce dernier en ammoniaque avec production de sulfure et de sulfate alcalins. L'hydrogène ne paraît exercer aucune action chimique et sert seulement, au commencement et à la fin de l'expérience, à chasser l'air de l'appareil et à faire passer tout le bioxyde d'azote sur la chaux sodée ; pendant l'opération, il contribue à régulariser le mouvement du bioxyde d'azote produit dans le ballon B.

L'habitude seule peut mettre à même de juger pendant combien de temps il faut continuer à chauffer le ballon B. Il est probable que dans un temps très-court, en quinze à vingt minutes, la décomposition de l'acide azotique est achevée ; mais on ne peut reconnaître à aucun caractère bien net la fin de la réaction. Quand on juge la décomposition terminée, on éloigne du ballon le fourneau ou la lampe à alcool ; on continue encore pendant quelques minutes à faire arriver les deux gaz, hydrogène et hydrogène sulfuré, puis on arrête le dégagement d'hydrogène sulfuré, et on fait passer l'hydrogène seul pendant environ cinq minutes. Il reste à évaluer l'ammoniaque absorbée par l'acide sulfurique et à faire le calcul de l'acide azotique.

Le degré d'exactitude qu'on obtient par ces deux procédés dépend principalement de l'habileté du chimiste et de l'habitude qu'il a de les employer ; quand on opère avec les soins convenables, on peut avoir pour l'acide azotique une approximation suffisante, beaucoup plus grande que celle qu'il est permis d'espérer dans la plupart des dosages des analyses minérales.

ACIDE AZOTEUX. Az,O^3 .

L'acide azoteux se présente bien rarement dans les opérations analytiques; il se produit dans les chambres de plomb, et on le trouve en petite quantité dans l'acide sulfurique ordinaire; on l'obtient combiné avec les alcalis, ou avec l'oxyde de plomb, par la décomposition incomplète des azotates alcalins par la chaleur, ou en faisant agir le plomb métallique sur l'azotate de plomb.

La formule Az,O^3 représente 475 grammes d'acide azoteux; il contient :

Azote.....	56,84
Oxygène.....	63,16
	<hr/>
	100,00

L'acide azoteux, très-peu stable quand il n'est pas combiné avec les bases, forme des sels qui n'ont pas été beaucoup étudiés; on n'a jusqu'à présent combiné cet acide qu'avec les bases fortes ne possédant aucune tendance à absorber l'oxygène; les sels neutres paraissent se rapporter à la formule $\text{AzO}^3 + \text{RO}$; on connaît un très-petit nombre de sels basiques.

CARACTÈRES.—Les azotites neutres sont solubles dans l'eau; ils sont tous décomposés par la chaleur, en laissant dégager de l'oxygène et du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique étendu et froid les décompose rapidement; l'acide azoteux est déplacé et décomposé; on obtient des vapeurs rutilantes dans des conditions de température et d'extension de l'acide sulfurique, dans lesquelles l'acide azotique des azotates est déplacé partiellement, mais non pas décomposé. Ces vapeurs rutilantes sont le caractère distinctif entre les azotites et les azotates. En appliquant successivement l'acide sulfurique étendu et à froid, et le même acide concentré, et en faisant chauffer, on peut reconnaître aisément si le sel proposé contient un azotite ou un azotate, ou bien en même temps un azotite et un azotate; mais ces caractères ne sont nets que si les sels sont en quantités assez fortes pour que les vapeurs rutilantes soient appréciables.

Quand on fait chauffer un azotite avec de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de fer, l'acide azoteux se comporte comme l'acide azotique; il est décomposé en bioxyde qui se dégage, et en oxygène qui fait passer une partie du fer à l'état de perchlorure. Le mélange d'acide chlorhydrique et d'un azotite est un oxydant presque aussi énergique que celui de l'hydracide avec un azotate.

DOSAGE. — Les procédés d'évaluation de l'acide azotique sont applicables à l'acide azoteux sans modification importante; il est tout à fait inutile d'insister sur ce sujet. Il convient, au contraire, de dire quelques mots d'une question scientifique qui peut présenter un certain intérêt, la détermination des deux acides, azoteux et azotique, combinés tous les deux avec la même base, avec les alcalis ou avec l'oxyde de plomb.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'étudier la loi de la décomposition de l'azotate de potasse à des températures de plus en plus élevées, on aura à examiner un grand nombre de mélanges salins, dans chacun desquels il faudra évaluer aussi exactement que possible les proportions d'alcali, d'acide azoteux et d'acide azotique. Nous n'avons pas à nous occuper ici du dosage de l'alcali, nous indiquerons seulement la marche à suivre pour la détermination des deux acides.

Elle exige deux expériences : dans l'une on évalue le bioxyde d'azote dégagé par l'action du protochlorure de fer dans une liqueur chlorhydrique; dans l'autre on détermine, à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse, la proportion d'oxygène que les deux acides peuvent céder au protochlorure de fer.

Première expérience. — On dissout dans l'eau 20 grammes des sels proposés, et on prend pour l'opération la vingtième partie de la dissolution; on est ainsi à peu près certain de se tenir à l'abri des erreurs que causerait l'hétérogénéité probable du mélange salin, tout en connaissant exactement le poids sur lequel on opère.

La dissolution est traitée par l'acide chlorhydrique et le protochlorure de fer; le bioxyde d'azote produit est transformé en ammoniacque par l'hydrogène sulfuré, sur la chaux sodée et dans une atmosphère d'hydrogène; l'ammoniacque est recueillie dans de l'acide sulfurique titré. L'opération est conduite comme cela a été

indiqué pour la détermination de l'acide azotique : 325 d'ammoniaque correspondent à 375 de bioxyde d'azote.

Seconde expérience. — On prépare une dissolution titrée de protochlorure de fer en dissolvant 10 grammes de fer dans de l'acide chlorhydrique ; on étend la liqueur avec de l'eau distillée jusqu'au volume d'un litre : 100 centimètres cubes de cette dissolution contiennent 1 gramme de fer. Pour faire passer la totalité du protochlorure à l'état de perchlorure il faut 0^{sr},143 d'oxygène (1 équivalent d'oxygène pour 2 équivalents de fer métallique). D'un autre côté, on mesure le volume v d'une dissolution de permanganate de potasse qu'il faut verser dans 100 centimètres cubes de la dissolution chlorhydrique titrée pour produire la perchloruration de 1 gramme de fer : ce volume v répond exactement à 0^{sr},143 d'oxygène.

Les deux liqueurs titrées étant préparées, on mesure un volume A de la dissolution des sels, azotate et azotite, tel que l'action oxydante des deux acides sur le protochlorure de fer ne soit pas suffisante pour perchlorurer 1 gramme de fer. On fait chauffer jusqu'à l'ébullition avec 100 centimètres cubes de la dissolution titrée de protochlorure ; quand il ne se dégage plus de bioxyde d'azote, on détermine le volume v' de la dissolution de permanganate qu'il est nécessaire de verser pour achever la perchloruration. La quantité x d'oxygène fournie par les acides de l'azote est donnée par la relation

$$x = 0^{\text{sr}},143 \left(\frac{v - v'}{v} \right).$$

Ces deux expériences permettent de calculer pour l'unité de poids du mélange salin proposé : la première, le poids de bioxyde d'azote ; la seconde, le poids d'oxygène, qu'on peut considérer comme combiné à ce bioxyde pour former les acides azoteux et azotique, et par suite les poids α et β d'azote et d'oxygène que renferment ces deux acides.

Désignons par X et Y les proportions cherchées d'acides azoteux et azotique, par x et y l'azote et l'oxygène qui forment l'acide azoteux ; on peut poser, pour calculer ces inconnues, les équations suivantes :

$$X + Y = \alpha + \beta ; X = x + y ; \frac{x}{y} = \frac{175}{300} ; \frac{\alpha - x}{\beta - y} = \frac{175}{500}.$$

Les deux dernières sont simplement la traduction des compositions de l'acide azoteux et de l'acide azotique; elles expriment que l'azote et l'oxygène doivent être dans les rapports représentés par les formules Az, O^3 , Az, O^5 .

On déduit des deux dernières équations :

$$x = \frac{20.\alpha - 7.\beta}{8}; \quad y = \frac{60.\alpha - 21.\beta}{14};$$

d'où l'on tire

$$Y = \frac{73.\beta - 324.\alpha}{56}; \quad X = 19. \frac{20.\alpha - 7.\beta}{56}.$$

On voit, d'après cela, qu'on n'arrive au résultat cherché que par des calculs assez longs, et qu'on n'est pas averti, au moins le plus souvent, des erreurs commises soit dans les expériences, soit dans les calculs. Au reste, on peut faire un reproche général à toutes les méthodes dans lesquelles on ne pèse pas, sous des états de combinaison bien définis, les corps qu'il s'agit d'évaluer, c'est qu'on n'a aucune garantie réelle de l'exactitude des nombres obtenus. Un moment d'inattention de l'opérateur, un réactif impur, une altération même très-faible des dissolutions titrées, des différences dans le degré d'extension des liqueurs, dans la rapidité de l'opération, etc., peuvent causer des erreurs notables dont le chimiste le plus habile ne s'aperçoit pas toujours.

§ 2. — Combinaison de l'azote avec l'hydrogène.

L'azote ne forme avec l'hydrogène qu'un seul composé, le gaz ammoniac, dont la composition est représentée par la formule Az, II^3 . Dans les opérations analytiques, on a seulement à considérer l'ammoniaque, Az, II^3 , HIO , ou $\text{Az, II}^3\text{O}$, qui contient :

Azote.....	53,84
Hydrogène.....	15,59
Oxygène.....	30,77
	<hr/>
	100,00

L'ammoniaque existe, en proportion généralement très-faible, dans les eaux, dans l'air, dans les engrais, etc.; le gaz ammoniac

est un produit constant de la décomposition des matières organiques azotées, par fermentation ou par calcination ménagée. On prépare de grandes quantités d'ammoniaque dans les fabriques de produits chimiques, et on l'emploie fréquemment comme réactif dans les laboratoires.

L'ammoniaque est une base presque aussi énergique que les alcalis ; elle n'en diffère, pour ainsi dire, que par la facilité avec laquelle elle est déplacée de ses combinaisons avec les acides, par les bases fixes un peu fortes : les caractères des sels ammoniacaux se rapprochent beaucoup de ceux des sels formés par les alcalis. Il est convenable de remettre l'étude de ces propriétés à la partie de cet ouvrage dans laquelle il sera traité des métaux alcalins ; nous ne nous occuperons maintenant que de l'emploi de l'ammoniaque comme réactif, des caractères qui permettent de reconnaître la présence de l'ammoniaque et des procédés de dosage.

EMPLOI DE L'AMMONIAQUE COMME RÉACTIF. — L'ammoniaque est employée, en dissolution plus ou moins concentrée, dans une multitude de circonstances qu'il est inutile d'énumérer maintenant ; en général, pour saturer des liqueurs acides, pour précipiter des oxydes métalliques, pour former des sels doubles avec certains oxydes, etc. Presque toujours elle est employée en grand excès relativement aux corps qu'il s'agit de doser, et souvent il est important que le réactif soit parfaitement pur.

Les fabricants de produits chimiques le livrent sous deux dénominations : *ammoniaque ordinaire*, *ammoniaque pure*. Il est utile d'exposer quels sont les corps étrangers que contiennent ces deux produits des fabriques, et d'indiquer le mode de préparation (au laboratoire) de l'ammoniaque rigoureusement pure.

L'ammoniaque ordinaire est préparée en traitant par la chaux caustique des matières ammoniacales les plus diverses, celles que les fabricants peuvent acquérir au meilleur marché. L'ammoniaque, dégagée rapidement à l'aide de la chaleur, est absorbée par de l'eau dans des bonbonnes, ou dans des flacons placés les uns à la suite des autres. Dans ce mode de préparation, l'ammoniaque entraîne une petite quantité de tous les corps qui se trouvent dans le vase de distillation ; une partie de ces corps se dépose au fond des bonbonnes ou des flacons, mais une autre

partie reste en dissolution et se trouve dans le réactif livré aux laboratoires.

La nature et la proportion de ces corps étrangers dépendent des matières premières employées, et de la rapidité de la préparation; il n'est donc pas possible de connaître *à priori*, si on n'a pas des renseignements certains sur la fabrication, quels sont les corps étrangers contenus; pour chaque opération spéciale, à laquelle on veut employer l'ammoniaque ordinaire, il faut se rendre compte des corps solubles dans l'ammoniaque qui pourraient nuire aux opérations, et chercher si le réactif ne les contient pas en quantité appréciable. Les corps les plus nuisibles, en général, et qui se rencontrent assez fréquemment dans l'ammoniaque, sont les acides phosphorique, arsénique, sulfurique, et des matières organiques; la chaux et la magnésie, le protoxyde de fer ne s'y trouvent généralement qu'en proportion presque négligeable. L'ammoniaque contient presque toujours de l'acide chlorhydrique, et toujours elle renferme de l'acide carbonique. La présence de l'acide chlorhydrique est sans inconvénient dans la plupart des opérations; quant à l'acide carbonique, l'ammoniaque absorbe avec tant de rapidité celui que contient l'atmosphère, qu'il faudrait toujours opérer comme si l'ammoniaque en renfermait, quand bien même il ne s'en trouverait aucune trace dans le réactif livré par le fabricant.

Les caractères qui permettent de constater la présence des acides phosphorique, arsénique, sulfurique et chlorhydrique, seront indiqués plus loin; la présence de l'acide carbonique se reconnaît aisément au trouble blanc immédiat que produit l'eau de chaux; mais il est quelquefois très-difficile de distinguer si les matières organiques sont dans l'ammoniaque en quantité appréciable, attendu qu'elles ne lui donnent pas toujours une coloration brune sensible.

Parmi les caractères nombreux qui peuvent servir à reconnaître la présence des matières organiques dans l'ammoniaque, nous signalerons le suivant: l'influence la plus nuisible de ces matières est d'empêcher les précipitations complètes de certains oxydes métalliques, et en particulier de l'oxyde de fer. Le caractère le plus rationnel à mettre en œuvre est donc l'action exercée par l'ammoniaque proposée sur une dissolution de peroxyde de fer; le précipité formé étant séparé par filtration, on constate au

moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque si la précipitation du fer a été complète. Quand l'hydrosulfate donne un précipité noir, il est permis de considérer ce caractère comme une preuve suffisante de la présence des matières organiques; dans le cas contraire, on peut conclure que, si l'ammoniaque renferme des substances organiques, elles sont sans influence sur la précipitation de l'oxyde de fer; on est même en droit d'espérer qu'il en sera de même pour d'autres oxydes.

L'ammoniaque pure est obtenue en décomposant des sels ammoniacaux par la chaux caustique : la distillation est conduite avec lenteur, et généralement le réactif peut être employé sans vérification dans les analyses. Cependant, quand on veut atteindre un certain degré d'exactitude, il est bon de s'assurer que l'ammoniaque ne renferme pas même des traces des corps qui pourraient nuire aux dosages ou aux réactions. Il est rare que l'ammoniaque pure ne contienne pas un peu d'acide carbonique, et il faut toujours se tenir en garde contre la présence de cet acide, et contre l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère pendant les opérations.

Il est, du reste, toujours très-facile de préparer au laboratoire une petite quantité d'ammoniaque pure, en traitant par la chaux, et à très-douce chaleur, soit de l'ammoniaque ordinaire, soit des sels ammoniacaux, et en recueillant la base azotée dans de l'eau distillée; il n'est même pas nécessaire d'employer un flacon laveur quand on se sert d'un ballon un peu grand pour la préparation.

Le seul corps étranger que puisse contenir l'ammoniaque ainsi obtenue par distillation très-lente est l'acide carbonique, quand on ne prend pas les plus grands soins pour éviter le contact de l'air en démontant l'appareil. Il est bon d'observer que, pour saturer d'ammoniaque un très-petit volume d'eau, il faut un temps considérable : en allant un peu vite, on n'aurait pas aussi certainement l'ammoniaque pure.

CARACTÈRES AUXQUELS ON RECONNAIT L'AMMONIAQUE. — L'ammoniaque libre se reconnaît très-aisément à son odeur, quand elle est en proportion un peu notable, même dans le cas où la dissolution est très-étendue. On peut constater presque des traces d'ammoniaque libre en dissolution par les vapeurs blanches qui

se produisent quand on approche de la surface de la liqueur une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique; le caractère est encore plus sensible quand on chauffe doucement la liqueur.

Dans les sels minéraux, et dans les mélanges de matières organiques et minérales, contenant l'ammoniaque combinée avec les acides, on reconnaît la présence de l'alcali azoté en chauffant légèrement avec une dissolution de potasse, ou bien avec de l'eau et de la chaux : tous les sels ammoniacaux sont rapidement décomposés par ces deux bases, et l'ammoniaque volatilisée par la chaleur devient sensible à son odeur, ou se manifeste par les fumées blanches qu'elle répand au contact d'une baguette de verre mouillée avec de l'acide chlorhydrique.

La plupart des matières organiques azotées, chauffées longtemps avec de la potasse ou de la chaux, en présence de l'eau, dégagent de l'ammoniaque qui est produite par la transformation de la matière azotée; ce dégagement ne commence pas immédiatement comme celui qui provient de la décomposition des sels ammoniacaux. On n'a donc pas à craindre d'attribuer à la présence des sels d'ammoniaque les indications qui seraient dues à des matières organiques, tant qu'on a l'attention, dans les essais qualitatifs, de chauffer pendant très-peu de temps. On peut, du reste, se mettre à l'abri de toute erreur en employant la magnésie au lieu de la potasse ou de la chaux, la magnésie n'ayant pas, à un degré aussi marqué que ces deux bases, la propriété de transformer en ammoniaque l'azote des matières organiques.

La magnésie est d'abord mélangée aussi intimement que possible avec la substance proposée; le tout est imprégné d'eau et chauffé doucement; en quelques minutes les sels ammoniacaux, s'ils existent, sont décomposés et l'ammoniaque est volatilisée.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE. — On peut avoir à faire la détermination de l'ammoniaque dans des matières et dans des circonstances très-diverses; le dosage réel, c'est-à-dire la pesée d'un sel de composition définie renfermant la totalité de l'ammoniaque, n'est possible que dans le cas où la matière proposée renferme une quantité notable de l'alcali volatil. Quand la base est en faible proportion, il faut l'évaluer à l'aide de liqueurs acides titrées.

PREMIER CAS. — Supposons en premier lieu qu'il s'agisse de doser ou de déterminer l'ammoniaque dans un mélange de sels minéraux et de sels ammoniacaux, dans lequel ces derniers se trouvent en quantité appréciable. Deux procédés peuvent être employés : dans le premier, l'ammoniaque est dosée à l'état de chlorure double de platine ; dans le second, l'ammoniaque est évaluée à l'aide d'une liqueur sulfurique titrée.

Le mélange salin est placé avec de l'eau dans une fiole un peu grande, dont le bouchon est traversé par deux tubes : l'un est un tube en S terminé par un petit entonnoir ; l'autre est recourbé et destiné à conduire le gaz ammoniac dans un tube à boules contenant de l'acide chlorhydrique étendu.

Premier
procédé.

L'appareil étant monté, on verse par le tube en S, et progressivement, une dissolution un peu concentrée de potasse ; on chauffe doucement : l'ammoniaque est mise en liberté ; le gaz se rend dans le tube contenant l'acide chlorhydrique et se combine avec l'acide. Il est très-important de faire dégager l'ammoniaque avec une très-grande lenteur, parce que, autrement, la réaction serait très-vive dans le tube à boules ; une partie de l'acide et du chlorhydrate d'ammoniaque serait volatilisé ; En examinant avec soin les fumées blanches qui se produisent dans les boules à la surface de l'acide pour chaque bulle de gaz qui arrive de la fiole, on distingue assez facilement à quel moment il convient de chauffer un peu plus, ou d'ajouter dans la fiole une nouvelle quantité de la dissolution de potasse. On peut activer un peu la réaction tant qu'on n'aperçoit pas de fumées blanches dans la dernière boule du tube ; il faut la ralentir dans le cas contraire.

On reconnaît la fin de la décomposition des sels ammoniacaux à ce qu'une nouvelle quantité de potasse étant mise dans la fiole, il ne se produit plus du tout de fumées blanches à la surface de l'acide chlorhydrique, même quand on fait chauffer davantage la fiole. Quand l'expérience en est arrivée à ce point, on doit encore chauffer pendant quelques minutes, afin d'entraîner, par la vapeur d'eau produite, les dernières parties de gaz ammoniac jusque dans l'acide chlorhydrique.

Il reste alors à doser dans la liqueur chlorhydrique le sel ammoniac contenu ; à cet effet, on fait passer le liquide du tube à boules dans une fiole, pour laquelle on a préparé un bouchon de liège fermant parfaitement. Le lavage des tubes à boules est assez

long, et il ne faut pas oublier qu'il est difficile d'enlever aux parois de verre les dernières traces de sels, qu'elles retiennent avec énergie. Il faut vérifier que le lavage du tube est parfaitement réussi en mettant dans les boules une dissolution étendue d'azotate d'argent; s'il ne se produit aucun trouble, ou si le trouble est extrêmement léger, on peut admettre que l'on a fait passer dans la fiole la totalité du sel ammoniac qui a été formé dans le tube à boules; dans le cas contraire, on est averti que le lavage n'a pas été suffisamment prolongé pour entraîner tout le sel ammoniac; il est prudent de recommencer l'expérience et d'apporter plus de soins au lavage du tube.

Dans la liqueur chlorhydrique on verse une dissolution concentrée de chlorure de platine, on bouche la fiole et on laisse en repos pendant plusieurs heures; il se forme du chlorure double de platine, qui est peu soluble dans la liqueur acide et se dépose en cristaux jaunes très-petits. On rend la précipitation du sel double à peu près complète en ajoutant un assez grand excès d'alcool, dans lequel le composé est encore moins soluble.

Il convient d'observer que l'insolubilité du chlorure double dans une liqueur alcoolique n'est absolue que dans le cas où la liqueur renferme très-peu d'eau et très-peu d'acide en excès. Or, ces deux conditions ne peuvent être réalisées : pour recueillir l'ammoniaque, dans la première partie de l'expérience (décomposition des sels ammoniacaux par la potasse), il est indispensable que l'acide soit en assez grand excès et en même temps étendu d'eau; le lavage du tube à boules oblige également à employer une assez grande quantité d'eau. Il y a donc forcément, dans la liqueur chlorhydrique dans laquelle on fait la précipitation, excès d'eau et excès d'acide; on ne peut, par conséquent, rendre le sel double absolument insoluble; il n'est possible d'arriver à la précipitation à peu près complète qu'en employant un grand excès d'alcool, et en laissant en repos pendant longtemps. L'excès d'alcool et le temps de repos sont variables avec la manière dont les opérations précédentes ont été conduites; dans le cas le plus favorable, il faut 2 volumes d'alcool rectifié pour 1 volume de la liqueur chlorhydrique, et vingt-quatre heures de repos; ces chiffres peuvent servir de point de départ pour les cas moins favorables, c'est-à-dire quand on a employé trop d'acide et trop d'eau.

Le précipité de chlorure double étant bien rassemblé est reçu sur un filtre, pesé d'avance avec les précautions précédemment indiquées (voir chap. II); on achève le lavage avec de l'alcool à 36 degrés.

Les liqueurs alcooliques doivent être conservées, pendant au moins vingt-quatre heures, dans un flacon bien bouché; s'il se dépose encore quelques cristaux de sel double, il faut les laver par décantation avec de l'alcool, et les recevoir sur le filtre qui contient déjà la masse du précipité. Le filtre est ensuite séché à 100 degrés et pesé; son augmentation de poids donne le chlorure double de platine, qui répond à 11,67 pour 100 de son poids d'ammoniaque ($\text{Az II}^{\text{t}}, \text{Cl}^{\text{2}} + \text{Pt}, \text{Cl}^{\text{2}}$). Comme vérification, on brûle le filtre dans une petite capsule de porcelaine pesée d'avance, et on calcine doucement le chlorure double, de manière à le décomposer progressivement, mais complètement; il reste dans la capsule le platine métallique, dont on prend le poids; on calcule ensuite l'ammoniaque en prenant comme base: 1 de platine métallique répond à 0,2635 d'ammoniaque.

La méthode de dosage qui vient d'être exposée ne peut donner qu'une approximation; les causes d'erreur sont nombreuses. Il est d'abord difficile de recueillir dans l'acide la totalité de l'ammoniac déplacée par la potasse; la réaction entre le gaz ammoniac et l'acide est très-vive, le sel ammoniac est très-volatil, et on n'évite pas toujours une perte appréciable du composé que l'on cherche à produire. En second lieu, la précipitation du chlorure double n'est jamais complète; les pesées du filtre, avec et sans le précipité, n'offrent pas toutes les garanties désirables d'exactitude. Enfin, la décomposition du chlorure double par la chaleur expose à des pertes de platine, quand elle n'est pas conduite avec les plus grandes précautions.

Ces causes d'erreur sont, il est vrai, un peu atténuées par la faiblesse du coefficient par lequel on doit multiplier le poids du chlorure double, ou celui du platine, pour avoir le poids de l'ammoniaque. Cependant le nombre obtenu est toujours un peu trop faible, et l'erreur commise est proportionnellement d'autant plus grande que la quantité d'ammoniaque à doser est elle-même plus faible. Par conséquent, cette méthode ne doit être employée que pour des matières qui contiennent une proportion très-notable de sels ammoniacaux, et dans les analyses qui n'exigent pas une

très-grande exactitude. Lorsqu'il s'agit de très-petites quantités d'ammoniaque, le procédé est plutôt qualitatif que quantitatif; à peine pourrait-il servir à indiquer laquelle de plusieurs matières minérales, renfermant très-peu de sels ammoniacaux, contient le plus d'ammoniaque. En opérant sur des substances contenant seulement des traces d'ammoniaque, on n'obtiendrait même pas de précipité de chlorure double.

Second
procédé.

Il est possible d'évaluer avec une grande exactitude l'ammoniaque existant en petite ou en forte proportion dans un mélange de sels minéraux, en la déplaçant par la potasse et en recueillant le gaz ammoniac dans un volume, ou dans un poids déterminé, d'acide sulfurique titré d'avance; après l'expérience, on prend encore une fois le titre de l'acide; la différence permet de calculer la quantité d'ammoniaque cherchée.

L'opération est divisée en trois parties : 1° préparation de l'acide sulfurique titré; 2° décomposition des sels ammoniacaux par la potasse, absorption de l'ammoniaque par l'acide sulfurique; 3° détermination du titre de l'acide sulfurique, dont une partie a été saturée par l'ammoniaque.

Première partie. — Préparation de la liqueur acide titrée. — On prépare la dissolution titrée d'acide sulfurique en dissolvant dans l'eau un poids connu d'acide sulfurique monohydraté, ou d'un acide plus étendu, dans lequel on dose à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique réel contenu. Dans ces deux cas, il est commode, pour les calculs ultérieurs, d'étendre d'eau de manière que le volume du liquide soit de 1 litre.

Pour obtenir l'acide monohydraté, on conseille ordinairement de faire chauffer pendant plusieurs heures, dans une capsule de platine, de l'acide sulfurique vendu comme pur par les fabricants, et de laisser refroidir sous une cloche contenant de l'air sec : après refroidissement, on pèse rapidement dans une fiole tarée le poids de l'acide qui doit être dissous dans l'eau.

En opérant ainsi, on n'est pas parfaitement certain d'obtenir l'acide monohydraté, même quand on élève la température jusqu'au point où les vapeurs de l'acide sulfurique deviennent sensibles, et par conséquent on ne sait pas avec certitude quel est le poids d'acide réel dissous dans l'eau. Il est toujours plus sûr de doser l'acide en le précipitant à l'état de sulfate de baryte.

La dissolution, dont le volume est de 1 litre, contient un poids connu P d'acide sulfurique, SO^3 ; 10 centimètres cubes renferment $\frac{P}{100}$ d'acide, qui exigerait pour sa saturation $\frac{P}{100} \cdot \frac{325}{500}$ d'ammoniaque.

D'un autre côté, on prépare une dissolution de potasse ou de saccharate de chaux, et on détermine par une expérience spéciale quel volume V de la dissolution alcaline il faut employer pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la liqueur sulfurique.

Ce volume V équivaut, pour la capacité de saturation, à la quantité d'ammoniaque représentée par $\frac{P}{100} \cdot \frac{325}{500}$. Les deux liqueurs, sulfurique et alcaline, doivent être conservées dans des flacons bouchés à l'émeri, et de temps en temps il est utile de vérifier si leurs titres n'ont pas varié.

Deuxième partie. — Décomposition des sels ammoniacaux. — L'appareil employé pour la décomposition des sels ammoniacaux par la potasse, et pour l'absorption de l'ammoniaque par l'acide sulfurique, est pareil à celui qui sert à l'opération analogue dans le premier procédé. Dans la fiole on met un poids plus ou moins fort du mélange salin proposé, avec un peu d'eau; dans le tube à boules on introduit 10 centimètres cubes de la liqueur sulfurique titrée, étendue d'une certaine quantité d'eau. Le poids de matière sur lequel on opère, le degré de concentration de la liqueur acide titrée, doivent être tels que le gaz ammoniac qui sera dégagé ne puisse pas saturer complètement l'acide sulfurique placé dans le tube à boules; il faut, de plus, que l'acide soit assez étendu pour que la formation du sulfate d'ammoniaque n'échauffe pas trop le tube. Avec un peu d'habitude de ce genre d'expériences, on arrive aisément à distinguer entre quelles limites il faut se tenir.

L'appareil étant monté, on verse peu à peu une dissolution de potasse par l'entonnoir du tube en S, et on chauffe progressivement jusqu'à ce que tout le gaz ammoniac ait passé dans le tube à boules.

Troisième partie. — Détermination du titre. — On fait passer l'acide du tube à boules dans un vase en verre à fond plat; on lave le tube avec le plus grand soin, et on détermine le volume V' de la dissolution alcaline titrée qu'il faut verser pour saturer

l'acide sulfurique; ce volume est moindre que V, puisqu'une partie de l'acide sulfurique a été saturée par l'ammoniaque; la différence V—V' permet de calculer la proportion d'ammoniaque combinée avec l'acide; elle est égale à

$$\frac{V - V'}{V} \cdot \frac{P}{100} \cdot \frac{325}{500}$$

On diminue autant que possible l'influence des erreurs qui peuvent être commises dans les déterminations des titres, en employant une liqueur alcaline titrée un peu étendue, c'est-à-dire en donnant une grande valeur au nombre V, et de plus en rendant V—V' assez petit; pour cela il faut se servir d'un excès d'acide sulfurique relativement à l'ammoniaque qu'il doit absorber.

Ce procédé a sur le premier l'avantage de la rapidité et de l'exactitude; il peut être appliqué à des proportions extrêmement faibles de sels ammoniacaux.

Observations. — Diverses modifications ont été proposées à la méthode que nous venons d'exposer, dans le but de la rendre plus commodément applicable pour certains cas spéciaux; nous n'en signalerons qu'une seule, relative à la seconde partie de l'opération. Au lieu de décomposer les sels ammoniacaux par une dissolution de potasse et en chauffant, on peut déplacer l'ammoniaque par la chaux à la température ordinaire, et par ce moyen éviter de monter un appareil et de surveiller l'opération.

La matière proposée est placée avec de l'eau dans une capsule plate en porcelaine, sur une assiette contenant du mercure; au-dessus de la capsule on dispose un vase à fond plat, contenant un volume déterminé de l'acide sulfurique titré. On met dans la capsule la quantité de chaux éteinte, en poudre, suffisante pour déplacer toute l'ammoniaque, et on recouvre les deux vases d'une cloche dont les bords plongent dans le mercure. Le gaz ammoniac se dégage lentement, et il est absorbé progressivement par l'acide sulfurique; au bout de quarante-huit heures, on soulève la cloche et on détermine de nouveau le titre de l'acide sulfurique. Ce temps extrêmement long est nécessaire à l'absorption complète du gaz ammoniac, ainsi que l'ont démontré plusieurs expériences faites sur des quantités connues de sels ammoniacaux; il serait même très-prudent d'attendre pendant trois jours

entiers avant de soulever la cloche, si on opérât sur un poids un peu fort, par exemple sur plus de 1 gramme d'ammoniaque. Généralement, la lenteur de l'opération n'est pas un inconvénient, puisqu'on n'a pas besoin de s'occuper de l'expérience depuis le moment où la cloche est mise en place jusqu'à la détermination du titre de l'acide sulfurique.

DEUXIÈME CAS. — Evaluation de l'ammoniaque dans les eaux douces ou minérales. — Toutes les eaux naturelles, de source, de rivière, de puits, la pluie, la neige, les eaux minérales, contiennent de très-petites quantités d'ammoniaque, dont la détermination exacte présente souvent un grand intérêt dans diverses questions spéciales, scientifiques et pratiques. Pour cette détermination il est indispensable de modifier un peu la méthode précédemment exposée : on ne pourrait pas l'appliquer directement, à cause du volume considérable de liqueur sur lequel il faudrait opérer pour avoir un poids appréciable d'ammoniaque, et surtout à cause de la très-grande quantité d'eau qui serait vaporisée pendant le temps nécessaire à la décomposition des sels ammoniacaux.

Opération. — On introduit un volume déterminé de l'eau proposée dans un ballon de 2 litres au moins de capacité; le bouchon est traversé par plusieurs tubes; l'un d'eux est destiné à conduire les vapeurs dans un appareil de condensation, analogue à celui qui est employé dans la préparation de l'eau distillée; un autre est un tube en S qui sert à verser la dissolution de potasse destinée à la décomposition des sels ammoniacaux; le troisième enfin sert de siphon, pour vider et remplir le ballon sans avoir besoin de démonter l'appareil.

L'appareil étant monté, on verse par le tube en S une dissolution de potasse, et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition; l'ammoniaque, déplacée par l'alcali, se volatilise en même temps qu'une partie de l'eau et se condense avec celle-ci dans le réfrigérant; l'expérience a indiqué qu'il faut distiller environ les deux cinquièmes de l'eau mise dans le ballon pour obtenir la totalité de l'ammoniaque dans l'eau condensée.

On arrête donc la distillation quand on a obtenu dans la fiole (placée à l'extrémité de l'appareil de condensation) environ les deux cinquièmes du volume d'eau sur lequel on opère.

A l'aide du siphon on vide le ballon, on y introduit un nouveau volume d'eau, et on recommence la distillation qui est encore arrêtée au même point; on continue ces distillations successives jusqu'à ce qu'on pense avoir obtenu dans l'eau condensée assez d'ammoniaque pour en faire la détermination exacte.

L'eau condensée renferme sous un moindre volume B la totalité de l'ammoniaque qui était contenue dans un volume considérable A de l'eau proposée. On en détermine la quantité de la manière suivante : on acidifie la liqueur B avec 10 centimètres cubes d'une dissolution titrée d'acide sulfurique; on évalue ensuite, à l'aide d'une liqueur alcaline (potasse ou saccharate de chaux), quelle portion de l'acide a été saturée par l'ammoniaque.

En désignant par V le volume de la liqueur alcaline nécessaire pour saturer l'acide sulfurique contenu dans 10 centimètres cubes de la dissolution acide titrée; par V' le volume de cette même liqueur alcaline qu'il faut employer pour achever la saturation de l'acide, commencée par l'ammoniaque, et par p le poids d'ammoniaque qui saturerait les 10 centimètres cubes de la dissolution d'acide; la proportion x d'ammoniaque contenue dans le volume A de l'eau proposée est :

$$x = p \cdot \frac{V - V'}{V}.$$

Il convient de faire varier le poids p et le volume V suivant la quantité de l'ammoniaque à déterminer; on diminue les causes d'erreur en rendant p le plus petit et V le plus grand possible, c'est-à-dire en employant des liqueurs titrées d'autant plus étendues que l'eau proposée renferme moins d'ammoniaque, et qu'on a une quantité d'eau moins grande. Pour les eaux naturelles peu chargées d'ammoniaque, il faut faire en sorte que p ne dépasse pas 0^{gr},02, et qu'une burette entière de la dissolution alcaline soit nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes de l'acide titré; dans ces conditions on peut évaluer l'ammoniaque à moins de 1 milligramme.

Pour se rendre compte du degré d'exactitude obtenu dans une détermination de l'ammoniaque par cette méthode, on peut admettre que les erreurs de lecture des volumes des dissolutions titrées s'élèvent à environ un cinquième de centimètre cube, et

que les autres causes d'erreur peuvent être rendues négligeables par l'habileté de l'opérateur.

Observation. — La partie de l'expérience qui présente le plus de difficultés est la distinction du point exact de saturation de l'acide par la liqueur alcaline; on colore la liqueur par quelques gouttes de teinture de tournesol, et on admet que la saturation exacte de l'acide est obtenue quand dans toute la masse du liquide la couleur rouge passe au bleu. Il est assez difficile de rendre le liquide homogène par l'agitation à un point tel que la couleur change en même temps dans toutes les parties du liquide; la difficulté est plus grande quand le volume liquide est plus considérable, et dans ce cas il faut une très-grande habitude pour atteindre le degré d'homogénéité de la liqueur, sans lequel les changements de couleur, étant seulement partiels, ne donneraient que des indications illusoires.

La teinture de tournesol est toujours un peu alcaline,* et par conséquent contribue dans certaines limites à la saturation de l'acide; il n'en résulte cependant aucune cause d'erreur quand on a soin d'employer rigoureusement le même nombre de gouttes de teinture pour colorer la liqueur acide dans les deux expériences de saturation, pour les évaluations des deux volumes V, V' de la dissolution alcaline. Il est d'ailleurs prudent de se servir d'une teinture de tournesol extrêmement peu alcaline.

TROISIÈME CAS. — *Détermination de l'ammoniaque en présence des matières azotées.* — La présence des matières organiques azotées apporte à la détermination de l'ammoniaque des difficultés spéciales; tous les procédés de dosage ou d'évaluation sont fondés sur la décomposition des sels ammoniacaux par une base forte et fixe, et celles qui sont employées de préférence sont la potasse et la chaux. Or, ces deux bases ont une action sensible sur toutes les matières organiques azotées; cette action est très-faible à la température ordinaire, mais à la température de l'ébullition elle acquiert une activité notable, et détermine la transformation progressive des combinaisons de l'azote en gaz ammoniac. Il serait donc impossible d'évaluer exactement l'ammoniaque, existant dans une substance renfermant des matières organiques azotées, en employant la potasse ou la chaux pour décomposer, à l'aide de la chaleur, les sels ammoniacaux.

Avec la magnésie la même transformation de matières azotées se fait si lentement qu'on peut négliger son influence sur l'évaluation de l'ammoniaque; mais on se trouve en présence d'une autre difficulté : la magnésie a bien moins d'action que la chaux, et surtout que la potasse, sur les sels ammoniacaux. Elle est à peine soluble dans l'eau; son action sur les sels tenus en dissolution ou en suspension ne peut être suffisamment énergique que si on emploie la terre alcaline en poudre presque impalpable, et si en même temps on a soin d'agiter constamment le liquide, duquel on veut expulser l'ammoniaque, de manière à répartir la magnésie dans toute la masse. En d'autres termes, il faut obtenir *mécaniquement* le mélange intime de la magnésie solide avec les sels ammoniacaux, tandis qu'avec les alcalis, et même avec la chaux, le mélange intime est obtenu plus aisément par suite de la solubilité de ces bases.

Du reste, les procédés précédemment exposés pour les matières minérales sont encore applicables aux substances contenant des matières organiques azotées, à cette différence près de la substitution de la magnésie à la potasse ou à la chaux.

§ 3. — Combinaison de l'azote avec le carbone.

Le cyanogène, seule combinaison du carbone avec l'azote, contient :

Carbone.....	46,16
Azote.....	53,84
	100,00

Sa composition est représentée par la formule C^2Az . Il ne se présente pour ainsi dire jamais à l'état libre dans les opérations analytiques; on a, au contraire, assez fréquemment occasion d'employer ou d'examiner les combinaisons du cyanogène avec les métaux, et celles du cyanogène avec le soufre et avec les métaux.

Parmi les cyanures il importe de distinguer les cyanures simples, qui se comportent à peu près comme les chlorures, et les cyanures complexes, qui ont des propriétés entièrement diffé-

rentes de celles des sels minéraux ordinaires. Les cyanures simples peuvent être considérés comme provenant de la combinaison de l'acide cyanhydrique avec les oxydes. Les cyanures complexes résultent de la combinaison des oxydes avec des hydracides particuliers, dont les radicaux contiennent du carbone, de l'azote et un métal. Les types de ces derniers sont le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium, encore désignés fort souvent sous le nom de *prussiates jaune et rouge*. Ces composés servent exclusivement dans les recherches qualitatives, et ne doivent jamais être employés dans les dosages; par leur présence dans les dissolutions ils troublent gravement et irrégulièrement les réactions ordinaires de la chimie minérale, en sorte qu'après avoir constaté leur action dans une liqueur on ne peut généralement plus rien chercher dans cette dernière.

Les prussiates donnent des précipités diversement colorés dans un grand nombre de dissolutions métalliques; les caractères des précipités sont très-nets quand les liqueurs sont légèrement acidifiées par l'acide chlorhydrique; ils le sont beaucoup moins dans des dissolutions fortement acides; les réactions sont différentes en présence des acides azotique et sulfurique, et surtout en présence des alcalis. Pour ces motifs on ne doit se servir des prussiates, pour les recherches qualitatives, que dans des liqueurs légèrement chlorhydriques; les caractères des précipités donnés par les prussiates seront indiqués dans la suite de cet ouvrage; il n'est pas utile maintenant d'insister davantage sur ce sujet.

CARACTÈRES DES CYANURES SIMPLES. — Les cyanures métalliques ont des propriétés analogues à celles des chlorures; les différences principales s'expliquent aisément par la faiblesse de l'acide cyanhydrique, qui est déplacé de presque toutes ses combinaisons par les acides les moins énergiques, par l'acide azotique et même par l'acide acétique très-étendus.

La plupart des cyanures sont solubles dans l'eau, et dans les dissolutions de cyanures alcalins, avec lesquels ils forment des sels doubles, analogues aux chlorures doubles; il faut en excepter cependant les dissolutions qui renferment du fer, du cobalt, du platine, et peut-être d'autres métaux non encore signalés, parce qu'il se forme des cyanures complexes, analogues aux prussiates, et généralement insolubles.

Le cyanure d'argent est nettement insoluble dans l'eau et n'est pas décomposé par l'acide azotique étendu, à la température ordinaire; il est, au contraire, décomposé par le même acide concentré, surtout à l'aide de la chaleur. Plusieurs autres cyanures métalliques sont très-peu solubles dans l'eau, mais aucun ne possède, au même degré que le cyanure d'argent, l'insolubilité dans l'eau et la résistance à l'action de l'acide azotique étendu.

La présence des cyanures dans une dissolution, ou dans une substance solide, peut être nettement démontrée par deux caractères bien tranchés : par l'odeur particulière de l'acide cyanhydrique mis en liberté par un acide minéral étendu; par la formation de *bleu de Prusse* au contact d'une liqueur chlorhydrique, légèrement acide, et contenant les deux oxydes du fer.

Le premier de ces deux caractères ne peut servir que très-rarement, en raison des propriétés délétères de l'acide cyanhydrique; il ne faut se hasarder à sentir l'odeur de cet acide qu'en prenant les plus grandes précautions, et seulement quand on est parfaitement certain que la substance proposée ne renferme qu'une très-petite quantité de cyanures, ou bien quand, d'après le mode d'opérer, il ne peut y avoir qu'une très-faible quantité d'acide cyanhydrique mis en liberté. En général, quand on traite par un acide un peu fort une matière qui contient, ou peut contenir des cyanures, il faut se placer sous une cheminée tirant bien, et se mettre à l'abri des vapeurs acides.

Le second caractère est employé plus habituellement; on prépare une dissolution de protochlorure de fer un peu acide; on l'expose à l'air pendant quelques heures, ce qui suffit à la formation d'une notable quantité de perchlorure de fer; dans cette liqueur on verse la dissolution dans laquelle on veut constater la présence des cyanures, ou bien la matière solide proposée, préalablement pulvérisée; dans les deux cas, les cyanures sont décomposés, et l'acide cyanhydrique produit, avec les sels de protoxyde et de peroxyde de fer, du bleu de Prusse, qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et dont la couleur se distingue aisément. On peut reconnaître à l'aide de ce caractère de simples traces de cyanures.

DOSAGE DU CYANOGENÈ. — Le dosage du cyanogène se fait avec assez de facilité dans quelques cas spéciaux, par exemple dans

les dissolutions qui ne renferment aucun autre corps susceptible de donner avec l'azotate d'argent un précipité insoluble dans l'acide azotique étendu ; on est, au contraire, fort embarrassé quand il s'agit de doser le cyanogène dans une substance solide, insoluble dans l'eau, ou bien dans une liqueur qui renferme des chlorures, des bromures, etc.

Dans le premier cas, on précipite le cyanogène à l'état de cyanure d'argent C^2Az, Ag , dont la composition bien définie permet de calculer le cyanogène ; dans le second cas, on est presque toujours obligé de doser le carbone et l'azote comme s'il s'agissait d'une matière organique, et de vérifier que les deux nombres obtenus sont entre eux dans le rapport indiqué par la formule C^2Az .

Le dosage du cyanogène à l'état de cyanure d'argent doit être fait de la manière suivante : dans un volume déterminé de la dissolution proposée, étendue d'eau, si cela est nécessaire pour obtenir une liqueur peu chargée de sels, on verse de l'azotate d'argent en petit excès ; on agite fortement et on chauffe jusqu'à ce que le précipité soit bien rassemblé ; on vérifie que la précipitation est bien complète en versant de nouveau quelques gouttes d'azotate d'argent. Tout le cyanogène est contenu dans le précipité à l'état de cyanure d'argent, mais il peut être mélangé avec d'autres sels d'argent peu solubles ou insolubles dans l'eau. On le purifie en acidifiant légèrement la liqueur par l'acide azotique étendu, après avoir attendu le refroidissement complet du liquide. On laisse le précipité quelques heures en repos dans la liqueur acide et on le reçoit sur un filtre pesé d'avance ; quand le lavage du filtre et du précipité est achevé, on sèche de nouveau le filtre à 100 degrés, et on pèse. Du poids obtenu on retranche le poids connu du papier, et on conclut le poids du cyanure d'argent.

Premier
procédé.

Le papier et le cyanure d'argent étant tous les deux très-hygrométriques, il peut y avoir quelque incertitude dans les pesées du filtre seul et du filtre avec le précipité ; il est prudent de chercher une vérification en pesant l'argent à l'état métallique. A cet effet, on sépare le précipité du papier, on brûle ce dernier, puis on mélange intimement les cendres du filtre et le cyanure d'argent avec deux parties de carbonate de soude sec, deux parties de litharge, et avec un peu de charbon de bois pulvérisé. Le

mélange est fondu dans un petit creuset de terre. Cette opération donne un culot métallique qui contient le plomb de la litharge et l'argent du cyanure ; le culot de plomb est coupellé avec les précautions qui seront indiquées dans le quatrième volume, et on obtient un boutou d'argent dont le poids doit correspondre à celui du cyanure d'argent :

100 de cyanure d'argent répondent à 19,58 de cyanogène ;
100 d'argent métallique répondent à 24,04 —

Observation. — Il est essentiel de suivre la marche indiquée ci-dessus, et de ne mettre l'acide azotique dans la liqueur qu'après avoir obtenu la précipitation complète du cyanogène à l'état de cyanure d'argent et la réunion du précipité, et seulement après avoir laissé refroidir la liqueur. Dans une dissolution contenant des cyanures l'acide azotique mettrait l'acide cyanhydrique en liberté, et cet acide n'étant pas complètement retenu par l'eau, on en perdrait une partie ; l'acide azotique n'est sans action sur le cyanure, d'argent que dans une liqueur très-étendue et froide. En opérant de cette manière, dans les dissolutions un peu complexes, le précipité d'abord formé dans la liqueur neutre contient assez souvent diverses combinaisons de l'argent ; l'acide azotique étendu et à froid n'enlève que difficilement au cyanure d'argent la totalité de ces combinaisons, même de celles qui sont solubles, quand elles sont seules, dans l'acide un peu étendu. La purification du cyanure d'argent par l'acide azotique n'est donc pas toujours parfaite, et, par suite, le dosage du cyanogène n'est pas toujours très-exact.

On est averti de l'inexactitude par le défaut de correspondance entre les poids du cyanure d'argent et de l'argent métallique ; dans ce cas, il est indispensable de doser l'azote par les procédés des analyses organiques et de se servir de son poids pour calculer la proportion du cyanogène.

D'un autre côté, le défaut de correspondance entre les poids du cyanure et de l'argent peut être très-faible, et alors on ne sait pas s'il doit être attribué à une erreur commise dans les deux pesées du filtre, ou à l'imparfaite purification du cyanure d'argent ; si le doute ne peut pas être écarté par la connaissance de la composition de la dissolution proposée, et par l'habileté de l'opérateur, il est encore nécessaire de doser l'azote.

Il résulte de là que, pour les analyses pour lesquelles on a besoin d'une grande exactitude, la méthode que nous venons d'exposer ne donne pas toujours le résultat attendu, et qu'il faut quelquefois procéder comme dans le cas des dissolutions qui renferment du chlore, du brome, etc., qui forment avec l'argent des composés insolubles dans l'acide azotique étendu.

L'analyse des matières qui contiennent en même temps du chlore et du cyanogène présente de grandes difficultés ; avant de doser le chlore, il faut chasser le cyanogène en traitant par un acide ; le seul qui puisse être employé est l'acide azotique, et on a toujours à craindre qu'il n'agisse sur les chlorures et ne fasse perdre une partie du chlore. Pour les matières contenant de l'iode, on ne pourrait même pas essayer d'expulser le cyanogène par ce moyen, parce que les iodures sont en général décomposés par l'acide azotique.

Second
procédé.

Ces difficultés sont, du reste, relatives aux dosages des corps qui accompagnent le cyanogène plutôt qu'à la détermination même du cyanogène, car pour ce dernier il faut toujours une opération spéciale, une analyse organique dans laquelle on dose le carbone et l'azote. L'analyse peut être faite directement sur la matière proposée, quand elle ne contient aucun autre corps azoté et carboné que le cyanogène ; dans le cas contraire, il faut préalablement faire subir à cette matière une transformation, la dissoudre dans l'eau, précipiter le cyanogène, le chlore, etc., par le nitrate d'argent ; traiter le précipité par l'acide azotique étendu, et soumettre enfin la partie insoluble à l'analyse organique.

Cette analyse donne le carbone à l'état d'acide carbonique et l'azote à l'état d'ammoniaque.

100 d'ammoniaque répondent à..... 100 de cyanogène ;
100 d'acide carbonique répondent à..... 59.10 —

Si les deux dosages sont bien faits, on doit trouver à très-peu près les mêmes nombres pour le cyanogène en le calculant deux fois, d'après les proportions d'ammoniaque et d'acide carbonique. On a ainsi une vérification très-utile dans des expériences aussi délicates.

Nous avons indiqué précédemment de quelle manière doit être conduite la détermination du carbone dans les substances orga-

riques : il nous reste à parler de l'évaluation de l'azote dans ces matières.

§ 4. — Dosage de l'azote dans les matières organiques.

Deux procédés peuvent être employés pour la détermination de l'azote dans les matières organiques : dans l'un d'eux le carbone et l'hydrogène sont brûlés par l'oxyde de cuivre, l'azote est recueilli à l'état de gaz et dosé par son volume ; dans l'autre, la matière est mélangée avec de la chaux sodée et fortement chauffée ; l'azote passe à l'état de gaz ammoniac, qui est reçu dans un acide, chlorhydrique ou sulfurique ; l'ammoniaque est dosée à l'état de chlorure double de platine, ou bien évaluée à l'aide de liqueurs titrées.

Premier
procédé.

L'appareil employé est représenté planche I, figure 7. Ses parties principales sont les suivantes :

AA' est le tube à combustion, en verre peu fusible, entouré d'une feuille de clinquant, et posé sur une grille portative en tôle ; il est fermé à l'une de ses extrémités A ; à l'autre bout A', le bouchon est traversé par un tube à dégagement, destiné à donner issue aux gaz produits pendant l'expérience ;

B est un tube horizontal, long de 0^m,20 environ, et rempli de fragments de chlorure de calcium ; il sert à absorber la plus grande partie de l'eau qui sort du tube A A' ;

C est un tube en cuivre à trois robinets ; il sert à mettre en communication le tube à combustion avec une pompe aspirante ou avec l'éprouvette D ;

D est une éprouvette graduée, pleine de mercure, et renversée dans une cuve à mercure en verre ; elle est destinée à recueillir l'azote.

Dans le tube à combustion on place : en *a*, un carbonate facilement décomposable par la chaleur, par exemple du carbonate de plomb ; en *b*, le mélange intime de la matière proposée (de 1 à 2 grammes suivant la teneur présumée en azote) avec un excès d'oxyde de cuivre ; en *c*, de l'oxyde de cuivre, mélange des deux oxydes préparés par voie sèche et par voie humide ; en *d*, du cuivre métallique, préparé par la réduction de l'oxyde par l'hydrogène.

Le tube à combustion étant ainsi rempli est placé sur la grille et relié avec les autres parties de l'appareil. Il faut commencer par expulser l'air contenu dans les tubes et le remplacer par de l'acide carbonique. A cet effet, C est mis en communication avec la pompe aspirante ; le robinet extrême, le plus voisin de D, est fermé ; la pompe est mise en mouvement jusqu'à ce que le vide soit fait à peu près complètement. On chauffe ensuite l'extrémité du tube à combustion, dans laquelle se trouve le carbonate, de manière à faire passer dans l'appareil de 50 à 60 centimètres cubes d'acide carbonique. A mesure que le gaz se dégage, il faut fermer la communication avec la pompe aspirante et ouvrir le robinet extrême de C, afin de faire rendre l'acide carbonique dans l'éprouvette D. Il reste alors à absorber l'acide carbonique contenu dans l'éprouvette ; on y arrive assez facilement en y faisant passer, à l'aide d'une pipette recourbée, quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse. On attend que l'absorption soit achevée ; l'appareil est alors prêt pour le dosage de l'azote.

Opération. — On chauffe progressivement le tube à combustion de A' vers A, en ayant soin de commencer la décomposition de la matière organique seulement quand le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre (en *d* et *c*) sont portés au-dessus du rouge sombre.

La combustion donne de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote ; il pourrait même se former un peu de bioxyde d'azote, en *b*, au contact de l'oxyde de cuivre, mais ce composé est détruit par le cuivre métallique placé dans la partie *d* ; il ne peut sortir du tube à combustion que l'azote, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Quand on juge que la décomposition de la matière organique est terminée, on chauffe le carbonate de manière à produire un dégagement d'acide carbonique, et à expulser du tube à combustion et du tube à chlorure de calcium l'azote qu'ils contiennent. L'azote se trouve alors en totalité dans l'éprouvette D, avec une certaine proportion d'acide carbonique, qui est absorbée assez rapidement par la dissolution de potasse.

Lorsque le niveau du mercure dans l'éprouvette est devenu stationnaire, on mesure le volume du gaz, soit dans l'éprouvette, soit après l'avoir fait passer dans une cloche graduée, en tenant compte de la température, de la pression et de la tension de la vapeur d'eau.

Dans l'expérience ainsi conduite, le tube à chlorure de calcium n'a pas une grande utilité, car il ne sert qu'à retenir une partie de la vapeur d'eau, qui sans cela viendrait se condenser dans l'éprouvette et augmenter un peu le volume de la dissolution alcaline; on n'a quelque intérêt à ce que ce volume soit très-petit que dans le cas où la mesure du gaz doit être faite dans l'éprouvette elle-même; quand on veut bien se donner la peine de faire passer le gaz dans une cloche graduée, il est tout à fait inutile de compliquer l'appareil, le tube B doit être supprimé.

Second
procédé.

L'appareil employé comprend seulement un tube à combustion AA' et un tube à boules B (pl. I, fig. 8). Dans le tube à combustion on place en *a* du chlorate de potasse, et dans tout le reste le mélange de la matière proposée avec de la chaux sodée. Le tube B contient de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, ou bien un volume déterminé, ordinairement 10 centimètres cubes, d'une dissolution sulfurique préalablement titrée.

Quand l'appareil est monté, on chauffe pendant quelques instants le chlorate de potasse, afin de chasser complètement par l'oxygène l'air contenu dans les tubes; ensuite on porte peu à peu au rouge sombre toute la partie du tube qui contient la matière proposée, en avançant les charbons de A' vers A; on termine l'opération en chauffant encore le chlorate de potasse, afin de forcer les dernières parties de gaz ammoniac à passer dans l'acide.

On emploie l'acide chlorhydrique pour absorber le gaz ammoniac, quand il s'agit de matières contenant une forte proportion d'azote et quand on n'a qu'un petit nombre de dosages à faire; l'emploi de l'acide sulfurique titré est plus commode, plus exact et plus rapide; il convient surtout à la détermination de l'azote dans les matières organiques qui n'en renferment qu'une faible proportion.

Dans les deux cas, on procède comme il a été indiqué précédemment.

Observations. — Quand on traite une matière organique azotée par la chaux sodée à une température un peu supérieure au rouge sombre, la réaction est presque toujours extrêmement complexe; on admet que la totalité de l'azote passe à l'état de gaz ammoniac, mais il se forme en outre divers produits volatils, dont la nature et la proportion varient singulièrement avec la nature

de la matière proposée, avec la rapidité de l'élévation de la température, avec le mode de préparation de la chaux sodée. Tous ces produits passent dans l'acide en même temps que le gaz ammoniac, et plusieurs d'entre eux sont absorbés au moins en partie. En outre, si l'opération est conduite un peu rapidement, il peut y avoir entraînement d'une petite quantité de l'alcali ; cet entraînement paraît même inévitable quand on traite des matières qui renferment du chlore. Il est important d'examiner quelle influence ces substances diverses, absorbées par l'acide contenu dans le tube B, peuvent avoir sur l'exactitude du dosage de l'ammoniaque.

Dans l'acide chlorhydrique, les produits organiques ne troublent pas en général la précipitation du chlorure double de platine, et peuvent tout au plus forcer à ne pas se servir du poids du chlorure double pour le dosage, et à conclure l'ammoniaque d'après le poids du platine métallique, obtenu par la calcination du chlorure. La petite quantité d'alcali, qui peut être entraînée par suite de la décomposition trop rapide de la matière organique, n'a pas non plus d'influence appréciable.

On peut donc sans crainte employer l'acide chlorhydrique pour recueillir le gaz ammoniac, même dans le cas où la matière proposée, très-riche en carbone et en hydrogène, donne une forte proportion de produits volatils et facilement condensables. Le seul inconvénient qui puisse en résulter pour l'opération est la coloration brune de la liqueur chlorhydrique, qui empêche de distinguer aussi nettement la couleur propre du chlorure.

Il n'en est pas de même quand on se sert de la liqueur sulfurique titrée ; la plupart des produits organiques volatils agissent sur l'acide de manières très-diverses, et changent, ou tout au moins peuvent changer, son titre ; l'alcali entraîné agit dans le même sens, et par conséquent on est exposé à attribuer à l'ammoniaque la diminution du titre, qui peut être produite en partie par des causes différentes.

Il est donc nécessaire d'étudier avec soin le mode de décomposition de la matière organique mélangée avec la chaux sodée, et de chercher dans quelles conditions il convient d'opérer pour se mettre à l'abri de cette cause de variation du titre de l'acide. Un chimiste habile, habitué aux expériences de cette nature, sait très-bien disposer ses opérations, et peut se confier sur les résul-

tats qu'il obtient; mais un opérateur peu exercé doit se résigner à acquérir l'expérience nécessaire en expérimentant dans des conditions diverses sur des matières non azotées, autant que possible analogues, pour le carbone et l'hydrogène, à la matière proposée. Il doit répéter les décompositions par la chaux sodée dans le tube à combustion jusqu'à ce qu'il soit parvenu à ne pas changer le titre de l'acide sulfurique, et même à éviter sa coloration en brun.

L'emploi de la liqueur sulfurique titrée est certainement très-commode; il permet d'apprécier des quantités extrêmement faibles d'ammoniaque, mais il expose à des erreurs dont il est d'autant plus difficile de s'apercevoir, qu'on ne *voit* pas la combinaison ammoniacale formée. Toutes les fois qu'on opère sur une matière de composition inconnue, il est prudent de vérifier l'indication donnée par la variation du titre de l'acide sulfurique en constatant qualitativement la présence de l'azote.

Le procédé qualitatif le plus certain est le suivant: la matière organique est chauffée dans un tube de verre, fermé par un bout, avec un peu de potassium métallique; la matière calcinée est ensuite traitée par l'eau, et la liqueur essayée avec une dissolution chlorhydrique renfermant les deux oxydes du fer. La formation de *bleu de Prusse* est le caractère distinctif de la présence de l'azote dans la substance proposée.

CHAPITRE V

SOUFRE. S = 200,73.

Le soufre a des affinités très-énergiques ; il se combine directement avec presque tous les métaux et avec la plupart des métalloïdes ; les sulfures présentent en général une grande analogie de composition avec les oxydes.

On trouve dans la nature le soufre à l'état libre et engagé dans des combinaisons très-diverses. A l'état libre, il existe principalement dans les solfatares, qui ont évidemment une origine volcanique ; il accompagne cependant quelques minéraux, tels que ceux de la strontiane, et paraît alors avoir été déposé par voie humide. Combiné avec les métaux, il constitue un grand nombre d'espèces minérales et des minerais très-importants. On trouve encore plusieurs sulfates : de soude, de chaux, de baryte, de strontiane, de plomb, etc. ; le plus abondant est le sulfate de chaux hydraté ou le *gypse*.

Plusieurs des combinaisons du soufre, avec l'oxygène, avec l'hydrogène, avec le carbone, etc., sont employées dans l'industrie ou dans les laboratoires.

Nous aurons dans ce chapitre à considérer successivement : le soufre libre ; le dosage du soufre dans les sulfures métalliques et dans les matières organiques ; les combinaisons formées par le soufre avec l'oxygène et avec l'hydrogène.

§ 1. — Soufre libre.

Le soufre est livré au commerce sous deux états : en canons et en fleurs ; il provient du traitement des terres chargées de soufre, exploitées dans le voisinage des volcans anciens ou modernes, ou de la distillation des pyrites de fer.

Les terres des solfatares contiennent le soufre irrégulièrement

mélangé avec des matières siliceuses très-diverses ; ou même avec du sulfate de chaux. On extrait le soufre brut par une première distillation rapide dans des creusets en terre, en condensant les vapeurs dans des vases convenablement refroidis. Ce premier produit est assez impur et contient presque toujours, avec le soufre, une proportion très-appreciable de matières terreuses, entraînées par suite de la vaporisation rapide. On le purifie par une simple fusion, quand il s'agit d'obtenir le soufre en canons ; les matières terreuses se séparent nettement lorsque le soufre a été maintenu pendant quelque temps en fusion tranquille, et ce dernier, puisé à la cuiller et versé dans des lingotières en bois, possède ordinairement une grande pureté.

Pour obtenir de la fleur de soufre, on soumet le soufre brut à une distillation lente, et on fait arriver les vapeurs dans des chambres assez froides pour que le métalloïde puisse passer sans transition de l'état de vapeur à l'état solide.

Les chambres contenant de l'air au commencement de l'opération, il y a toujours combustion partielle du soufre et production d'acide sulfureux et même d'un peu d'acide sulfurique ; ces deux acides sont absorbés en partie par la fleur de soufre, et celle-ci présente presque toujours aux papiers colorés des réactions un peu acides. De là résulte qu'au point de vue des analyses le soufre en canons est souvent plus pur que la fleur de soufre.

Une petite partie du soufre en canons livré au commerce provient de la calcination des pyrites de fer, ou du grillage en grands tas des minerais de cuivre pyriteux mélangés avec une forte proportion de pyrites de fer.

Dans la calcination des pyrites, on opère en vases clos ; les vapeurs sont condensées dans des appareils de formes et de dimensions différentes, suivant l'importance de la fabrication. Les pyrites n'abandonnent, sous l'action de la chaleur, qu'une partie du soufre qu'elles contiennent et le laissent dégager lentement ; on peut mouler directement dans les lingotières le produit de la distillation, sans le soumettre à un raffinage. Le soufre ainsi obtenu est rarement pur, parce que les pyrites contiennent presque toujours une certaine quantité d'arsenic à l'état de pyrite arsenicale ; pendant la calcination il se volatilise du sulfure d'arsenic, qui se condense avec le soufre. Lorsque l'opération est conduite trop rapidement, il peut y avoir entraînement d'une petite quan-

tité de pyrite jusque dans les appareils de condensation; dans ce cas, très-rare du reste, le soufre obtenu contient un peu de sulfure de fer, très-irrégulièrement disséminé dans les canons.

Dans le grillage des minerais de cuivre pyriteux, le soufre est un produit secondaire de l'opération, dont il serait beaucoup trop long d'exposer les réactions complexes; nous nous bornerons à dire ici que le soufre obtenu provient de la décomposition partielle des pyrites de fer par la chaleur, décomposition qui précède la combustion; les vapeurs se liquéfient à la base supérieure des tas; le soufre liquide est recueilli le plus ordinairement dans des espèces de cuvettes en argile, placées dans l'épaisseur de la couverture (couche de menus qui recouvre le tas). Le soufre retiré des cuvettes est fort impur; il est mélangé avec des matières terreuses et métalliques provenant des cuvettes et de la couverture; il contient de l'arsenic et même de l'antimoine toutes les fois que les minerais traités renferment des pyrites arsenicales ou du cuivre gris. On le purifie par un raffinage, *qui est une simple fusion* dans une chaudière couverte par une plaque de tôle; la fusion est maintenue assez longtemps pour que les matières terreuses et les sulfures métalliques puissent se séparer à peu près nettement du soufre; ce dernier est puisé à la cuiller et versé dans les lingotières.

Dans le cas même où le raffinage est conduit avec les soins convenables, le soufre obtenu est rarement très-pur; il est à peu près exempt d'arsenic et d'antimoine quand les sulfures de fer et de cuivre sont, dans le soufre brut, en proportion suffisante pour former avec les sulfures d'arsenic et d'antimoine une véritable matte, qui se rassemble au fond de la chaudière; dans le cas contraire, le soufre raffiné contient encore du sulfure d'arsenic, qui reste disséminé dans la masse en fusion.

Lorsqu'on emploie au laboratoire le soufre du commerce, il est bien rare que l'on connaisse son origine: on doit donc se tenir en garde contre la présence possible de l'arsenic ou même de sulfures métalliques; on n'y trouve pas ordinairement de matières terreuses.

On peut avoir à examiner au laboratoire les terres sulfureuses des solfatares, les pyrites de fer destinées à la fabrication du soufre, et enfin le soufre raffiné en canons.

TERRES SULFUREUSES. — La dissémination du soufre dans les terrains des solfatares étant presque toujours très-irrégulière, on se trouve en présence de la difficulté signalée déjà plusieurs fois, le choix de l'échantillon représentant exactement, pour la teneur en soufre, la masse du minerai qui doit être traité. Nous n'avons pas à insister ici sur les précautions qu'on doit prendre pour prélever la prise d'essai, nous devons seulement insister sur leur nécessité absolue : le chimiste s'exposerait, en opérant sur un morceau pris au hasard ou choisi, à induire en erreur le fabricant, le vendeur ou l'acheteur.

Les opérations qu'il faut faire sur l'échantillon proposé sont les suivantes :

1° Détermination qualitative des matières terreuses dans lesquelles le soufre est disséminé ;

2° Dosage exact du soufre.

Il est essentiel de commencer par reconnaître la nature des matières terreuses, ou tout au moins par s'assurer de l'absence du sulfate de chaux, qui rendrait inexacte la détermination du soufre, ce dernier ne pouvant être dosé qu'à l'état de sulfate de baryte. Dans le cas où les terres sulfureuses contiennent du sulfate de chaux, il faut d'abord s'en débarrasser en le dissolvant dans l'eau. A cet effet, on porphyrise la terre et on la met en digestion dans une très-grande quantité d'eau, qu'on renouvelle de temps en temps par décantations successives.

Le sulfate de chaux étant peu soluble, et surtout très-lentement soluble, on ne parvient à le dissoudre complètement qu'après plusieurs jours de lavage ; on s'assure de sa dissolution complète en traitant par le chlorure de barium les dernières eaux décantées ; s'il ne donne aucun trouble, on peut être certain que le sulfate de chaux est entièrement enlevé ; s'il se forme un précipité blanc, il faut continuer les lavages.

Quand on est parvenu à dissoudre le sulfate de chaux, on fait passer sur un filtre pesé d'avance toute la matière insoluble, on fait sécher à la température de 100 degrés et on pèse. On obtient ainsi les données nécessaires pour rapporter à la matière proposée la proportion de soufre qui sera dosée sur la terre débarrassée du sulfate de chaux.

Dosage du soufre. — Plusieurs méthodes ont été proposées

pour doser le soufre libre mélangé de matières terreuses, presque toujours sable ou silicates : aucune cependant n'est tout à fait convenable et ne réunit l'exactitude à la simplicité des opérations ; nous ferons connaître un seul procédé qui nous paraît être le moins incommode, et qui donne des résultats très-exacts. Le soufre est dissous dans la potasse et transformé par le chlore en acide sulfurique ; dans la dissolution qui renferme le sulfate alcalin, l'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de baryte ; le poids de ce dernier sel permet de calculer la proportion du soufre.

L'opération exige des précautions nombreuses, sur lesquelles il est nécessaire d'insister.

Opération. — On porphyrise avec soin la matière proposée, et on en pèse de 1 gramme à 5 grammes, suivant la teneur probable en soufre ; il faut opérer sur un poids d'autant plus fort que la matière paraît plus pauvre. On l'introduit dans une fiole d'environ deux litres de capacité, dans laquelle on verse ensuite une dissolution un peu concentrée de potasse pure. On chauffe au bain de sable jusqu'à dissolution complète du soufre, en ne dépassant pas la température de 80 degrés ; dans la liqueur chaude on fait ensuite arriver un courant de chlore pendant environ un quart d'heure, ce qui suffit, en général, pour oxyder complètement le soufre et le faire passer à l'état d'acide sulfurique.

Les réactions assez complexes, qui ont lieu quand on fait arriver le chlore dans la dissolution alcaline, seront exposées en détail dans le chapitre consacré au chlore ; nous dirons seulement ici qu'en général la liqueur doit être encore fortement alcaline au moment où l'oxydation du soufre est terminée. On enlève de la fiole le tube qui amenait le chlore, après l'avoir lavé avec de l'eau chaude ; dans la liqueur alcaline on verse peu à peu de l'acide hydrochlorique, de manière à saturer l'alcali libre et à décomposer lentement les sels oxygénés du chlore ; on chauffe jusqu'à l'expulsion complète du chlore produit par l'action de l'acide chlorhydrique. On filtre et on étend avec de l'eau distillée autant que le permet la capacité de la fiole ; on verse ensuite du chlorure de barium tant qu'il se produit un précipité blanc de sulfate de baryte. On chauffe au bain de sable et à une température voisine de 100 degrés, pendant au moins vingt-quatre heures : après ce temps, le sulfate de

baryte est bien rassemblé au fond de la fiole, on le lave à deux ou trois reprises par décantation, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, en ayant soin chaque fois d'agiter vivement la fiole après avoir ajouté l'eau, et de faire chauffer pendant plusieurs heures avant de décanter : le précipité est reçu sur un filtre et le lavage est achevé avec de l'eau bouillante. Lorsque le lavage est terminé, on fait sécher le filtre avec le précipité, on sépare ce dernier du papier ; on brûle le papier à part dans une capsule de platine ; aux cendres on ajoute le précipité, et on calcine au rouge pendant au moins un quart d'heure. Avant de peser le sulfate de baryte calciné, il faut l'examiner avec attention ; s'il est resté pulvérulent à la suite de la calcination prolongée, on peut admettre qu'il est à peu près pur, et prendre son poids pour calculer le soufre d'après la composition représentée par la formule SO_3, BaO ; quand, au contraire, le précipité s'est aggloméré, ce qui arrive presque toujours, on est averti que le sulfate de baryte n'est pas pur, il faut le purifier avant de le peser.

L'impureté du sulfate de baryte tient à plusieurs causes différentes : la plus évidente est la difficulté qu'on éprouve à enlever au précipité, même par des lavages prolongés, la totalité des sels de potasse dont il est imprégné au moment de sa formation ; quand tous les sels alcalins n'ont pas été enlevés par les lavages, le sulfate de baryte s'agglomère pendant la calcination, par suite de la fusion de ces sels alcalins.

Il est toujours possible d'éviter cette cause d'impureté en prolongeant les lavages par décantations, ou mieux encore, en faisant en deux parties le lavage du précipité : après avoir lavé aussi bien que possible, par décantations et sur le filtre, on sèche le précipité, on le détache du papier et on le remet en digestion dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique et chauffée à près de 100 degrés ; il faut ensuite faire passer de nouveau le sulfate de baryte sur un filtre, le laver, le sécher et le calciner. La dessiccation à 100 degrés du précipité diminue beaucoup l'adhérence des sels alcalins, et ces derniers sont alors très-facilement enlevés par l'eau chaude. Cet artifice de lavage est fréquemment employé dans les analyses, principalement pour les précipités très-gélatineux, comme l'alumine et le peroxyde de fer, qui ne peuvent être lavés complètement tant qu'ils sont humides.

Le sulfate de baryte, lavé avec toutes les précautions que nous venons d'indiquer, n'est pas encore tout à fait pur, il contient toujours une proportion appréciable de sulfate de potasse ; on peut la négliger dans le cas qui nous occupe maintenant, c'est-à-dire pour des dosages qui n'exigent pas une très-grande exactitude. L'erreur qui en résulte pour le calcul du soufre est due seulement à la différence du poids des équivalents de la potasse et de la baryte, et la potasse étant en quantité assez faible dans le précipité, l'erreur commise en négligeant la présence du sulfate de potasse ne saurait avoir une grande importance. Il est cependant essentiel d'indiquer dès maintenant comment il se fait que le sulfate de baryte contient du sulfate de potasse, et de faire connaître le procédé de purification.

La liqueur chlorhydrique dans laquelle on verse le chlorure de barium renferme du chlorure de potassium et du sulfate de potasse ; on a donc en présence deux bases et deux acides énergiques ; grâce à l'insolubilité du sulfate de baryte, il y a double décomposition à peu près complète entre le chlorure de barium et le sulfate de potasse, mais une partie du sulfate alcalin échappe à la décomposition en formant avec une portion du sulfate de baryte un sel double insoluble comme lui. La proportion de ce sulfate double varie entre des limites très-écartées avec les circonstances dans lesquelles on opère, le degré de concentration de la liqueur, l'excès plus ou moins grand d'acide chlorhydrique, etc. ; quelquefois elle est très-faible, d'autres fois elle constitue une fraction notable du poids du précipité. Dans les analyses exactes, il faut toujours se tenir en garde contre la formation de ce sulfate double, de potasse et de baryte. Comme on ne connaît pas dans quelles conditions il convient de placer l'expérience pour que le sulfate de potasse soit dans le précipité en quantité négligeable, on doit, dans tous les cas, appliquer les procédés de purification, qui cependant seraient indispensables seulement quand le sulfate alcalin serait en proportion notable dans le sulfate de baryte ¹. Le procédé de purification le plus simple est le suivant :

¹ La plupart des oxydes se comportent comme la potasse ; quand on verse du chlorure de barium dans une liqueur acide contenant des chlorures et des sulfates, le précipité de sulfate de baryte entraîne une proportion très-variable, mais ordinairement faible, des sulfates de toutes les bases qui sont dans la dissolution ; il est impossible d'enlever ces sulfates par des lavages prolongés.

Le sulfate de baryte, calciné comme il a été dit plus haut, est mis en digestion dans une dissolution très-étendue de chlorure de barium, acidulée par l'acide chlorhydrique, et la liqueur est chauffée à l'ébullition. La calcination paraît détruire la combinaison des deux sulfates et permettre au sulfate de potasse de se dissoudre ; il y a de nouveau double décomposition et précipitation de sulfate de baryte qui entraîne encore une fraction du sulfate de potasse, mais cette fraction est tellement faible qu'on peut la négliger presque dans tous les cas. Le sulfate de baryte ainsi purifié est pesé après lavage et calcination ; il renferme 13,78 pour 100 de son poids de soufre.

Observation. — Dans tout ce qui précède nous avons supposé que les matières terreuses qui accompagnent le soufre n'étaient attaquées ni par la potasse et le chlore, ni par l'acide chlorhydrique. Il n'en est pas toujours ainsi ; les silicates cèdent à la potasse une certaine quantité de silice ; l'acide chlorhydrique, mis directement dans la liqueur alcaline, dissout une partie de la silice avec les bases des silicates attaqués. La présence de la silice et des oxydes divers dans la liqueur acide introduit de nouvelles difficultés pour la précipitation du sulfate de baryte ; on doit modifier un peu les opérations indiquées précédemment.

La dissolution chlorhydrique est étendue d'une très-grande quantité d'eau, et laissée en repos pendant plusieurs jours, afin de déterminer le dépôt de la majeure partie de la silice dissoute dans l'acide ; on peut alors filtrer et verser le chlorure de barium dans la liqueur ; le sulfate de baryte n'entraîne pas notablement de silice, mais il contient une quantité souvent appréciable de sulfates de tous les oxydes qui sont dans la dissolution. On le lave d'abord par décantation, puis sur un filtre ; on le fait ensuite sécher, on brûle le papier à part, et on calcine le précipité au rouge sombre seulement. La matière ainsi calcinée est mise en digestion dans une dissolution très-étendue de chlorure de barium, acidulée par l'acide chlorhydrique ; la partie insoluble est le sulfate de baryte suffisamment pur, dont le poids peut servir à l'évaluation du soufre.

Les silicates facilement attaquables par la potasse et par l'acide, qui servent de gangue au soufre, contiennent assez souvent de l'alumine et de l'oxyde de fer ; dans ce cas, il est essentiel de ne pas dépasser le rouge sombre dans la calcination du précipité

qui est produit par le chlorure de barium dans la première liqueur chlorhydrique, afin de ne pas décomposer les sulfates d'alumine et de fer entraînés par le sulfate de baryte ; leur décomposition ferait perdre une partie de l'acide sulfurique.

Toutes ces opérations sont assez longues et délicates ; la méthode que nous venons d'exposer ne peut donc être appliquée que par un chimiste, elle ne convient pas aux fabricants. On connaît heureusement un autre procédé beaucoup plus simple et bien plus rapide, qui, tout en donnant seulement des résultats approchés, répond bien mieux aux besoins de l'industrie. On soumet la terre sulfureuse proposée à une distillation lente dans une cornue de grès, et on fait couler dans l'eau la vapeur de soufre condensée dans un tube de porcelaine : on répète ainsi sur une petite échelle le traitement appliqué dans les usines aux minerais de soufre ; on fait véritablement l'*essai par la voie sèche*.

Procédé
pratique.

Comme il est impossible d'éviter quelques pertes de soufre dans l'opération, et que ces pertes sont à peu près indépendantes de la quantité de matière sur laquelle on opère, il est indispensable de soumettre à la distillation un poids un peu considérable de la terre sulfureuse proposée. Il faut employer une cornue de grès assez grande pour contenir (tout en n'étant remplie qu'aux deux tiers environ) près de 1 kilogramme de matière. Après l'avoir chargée, on la place dans un grand four cylindrique muni d'un dôme ; le col de la cornue dépasse d'au moins 15 centimètres la paroi du four, il est réuni à l'aide d'un lut, argile ou kaolin, fortement serré à l'aide de bandes de toile, avec un tube en porcelaine incliné sous un angle d'au moins 20 degrés ; l'extrémité du tube vient affleurer la surface de l'eau contenue dans une terrine.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe progressivement la cornue jusqu'au rouge vif ; le soufre se volatilise lentement, se condense dans le tube en porcelaine, et coule dans la terrine ; quand on ne voit plus de soufre sortir du tube, il faut chauffer ce dernier pour faire passer dans l'eau le soufre qui a pu y rester à l'état solide.

Il faut un temps assez long pour que la chaleur pénètre jusqu'au centre de la cornue, et pour ce motif on doit considérer la distillation comme terminée seulement alors que, le tube de porcelaine étant certainement à une température supérieure au

point de fusion du soufre, on ne voit plus rien sortir du tube pendant un certain temps. Il reste alors à retirer le soufre de la terrine, à le bien sécher et à le peser.

Ce mode d'essai des terres sulfureuses exige seulement de l'habitude, et le degré d'habileté qu'on peut attendre d'un contre-maître ou d'un ouvrier intelligent; il peut donc être aisément appliqué dans les usines. Il donne des résultats à peu près exacts, qui suffisent pour contrôler les opérations industrielles; et même dans les laboratoires, il doit être préféré, dans la plupart des cas, à la méthode par voie humide précédemment exposée.

PYRITES DE FER. — Les pyrites de fer, même celles qui contiennent quelques centièmes de cuivre, sont ou peuvent être employées, soit pour la production du soufre, soit pour la fabrication de l'acide sulfurique; dans le premier cas¹, elles sont soumises à une forte calcination qui les décompose seulement en partie, on ne peut obtenir qu'une fraction du soufre qu'elles renferment; dans le second cas, au contraire, les pyrites sont grillées à une température élevée, tout le soufre est brûlé, et, si l'opération est bien conduite, on parvient à faire passer dans les chambres de plomb, à l'état d'acide sulfureux, à peu près la totalité du soufre que renferment les pyrites.

D'après cela, on ne doit pas examiner de la même manière au laboratoire les échantillons des pyrites destinées à la production du soufre, et ceux des pyrites qui doivent servir à la fabrication de l'acide sulfurique: pour ces derniers, il faut doser le soufre total à peu près exactement, tandis que pour les premiers il faut évaluer seulement le soufre qu'une forte calcination peut expulser. En outre, il est essentiel, dans les deux cas, de s'assurer si les pyrites contiennent de l'arsenic, et au besoin de déterminer sa quantité. La recherche de l'arsenic sera exposée dans un des chapitres suivants; le dosage du soufre total se fait par les méthodes qui sont applicables à presque tous les sulfures métalliques et qui seront indiquées plus loin; nous ne nous occuperons

¹ Il est très-rare que les pyrites soient employées, surtout maintenant, à la production du soufre; on a presque partout intérêt à les faire servir directement à la fabrication de l'acide sulfurique: nous avons cru cependant devoir considérer ici les deux cas parce que, dans certaines circonstances, la fabrication du soufre des pyrites pourrait prendre plus d'importance qu'elle n'en a eu jusqu'à présent.

maintenant que de la détermination du soufre utilisable, dans les pyrites destinées à la production du soufre par calcination.

L'examen minéralogique des pyrites fait reconnaître aisément si les gangues sont de nature à ne rien perdre, ou au contraire à perdre de leur poids, par l'action de la chaleur; dans ces deux cas, l'essai doit être conduit de manières différentes.

Supposons, en premier lieu, qu'il s'agisse de pyrites à gangue Premier cas. de quartz : on détermine très-exactement et très-rapidement la proportion de soufre qui peut être expulsée par la chaleur, en calcinant fortement un poids déterminé des pyrites dans un creuset de porcelaine, pesé d'avance et chauffé à l'abri de tout gaz oxydant; la perte de poids indique le soufre expulsé.

Opération. — On met dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé, de 5 à 10 grammes de pyrites, suivant leur teneur probable en soufre; le creuset, muni de son couvercle, est placé dans un grand creuset de terre; l'intervalle compris entre les deux couvercles est rempli avec des petits fragments de charbon de bois. Le creuset de terre est ensuite placé dans un four de calcination, et chauffé pendant une heure au rouge très-vif : après refroidissement complet, on retire le creuset de porcelaine et on le pèse; du poids total on retranche la tare du creuset; la différence est le poids des pyrites calcinées à l'abri du contact de l'air; en comparant ce nombre au poids mis en opération, on obtient le poids du soufre volatilisé.

Ce procédé ne peut plus être appliqué quand les gangues sont Second cas. susceptibles de perdre de leur poids par calcination; dans ce cas, il faut opérer comme nous l'avons indiqué précédemment pour l'essai par voie sèche des terres sulfureuses, ou bien doser par voie humide le soufre dans la pyrite proposée, et répéter le même dosage sur la pyrite fortement calcinée dans un creuset de porcelaine; la différence entre les poids de soufre dans les deux dosages est le soufre volatilisé par la calcination. Les deux dosages du soufre sont assez longs et délicats, ce qui doit presque toujours faire préférer l'essai direct, la calcination dans une cornue de grès.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit précédemment au sujet de la calcination des terres sulfureuses; l'opération doit être conduite absolument de la même manière lorsqu'il s'agit de pyrites de fer; on peut, en général, opérer sur un poids beaucoup moins

considérable, parce que les pyrites sont plus homogènes, et généralement plus riches que les terres sulfureuses ; on doit se servir d'une cornue plus petite, ce qui permet d'obtenir plus aisément la température élevée nécessaire à la décomposition partielle du sulfure de fer.

SOUFRE RAFFINÉ. — On a bien rarement dans les laboratoires à examiner le soufre en canons et la fleur de soufre ; les produits que livre le commerce sont ordinairement assez purs pour être employés dans les opérations analytiques ; les industriels qui consomment de grandes quantités de soufre connaissent généralement l'origine de celui qu'ils achètent, et savent par expérience quelles sont les matières étrangères contenues. Il nous paraît cependant utile d'exposer rapidement de quelle manière il faudrait procéder.

Le soufre en canons peut contenir de l'arsenic, de l'antimoine, du fer et quelques grains de matières terreuses ; tous ces corps sont presque toujours en proportion très-faible, en sorte qu'il suffit ordinairement de constater qualitativement leur présence et de doser exactement le soufre réel ; on a besoin de faire le dosage des matières étrangères seulement dans le cas où les recherches qualitatives, et la détermination du soufre, font connaître que ces matières sont en quantité appréciable.

Pour le fer et pour les matières terreuses, il faut faire brûler lentement dans une capsule de porcelaine un poids un peu considérable du soufre proposé ; si le résidu est notable, on le pèse, on l'attaque par l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur on cherche le fer ; on dose ce dernier, s'il y a lieu.

On constate la présence de l'arsenic et de l'antimoine par une opération spéciale, sur laquelle nous ne dirons ici que peu de mots, parce que son exposé sera mieux à sa place dans le chapitre consacré à l'arsenic. On traite par l'eau régale bouillante 1 gramme de soufre pulvérisé, on fait chauffer quelques heures ; sans attendre que tout le soufre soit dissous, on étend d'eau et on filtre ; on ajoute à la liqueur une dissolution chlorhydrique de perchlore de fer, contenant environ 0^{gr},15 de peroxyde de fer ; on précipite par l'ammoniaque ; le peroxyde de fer entraîne les acides de l'arsenic et de l'antimoine ; le précipité bien lavé est mis en digestion dans l'acide sulfurique, et la

liqueur acide est essayée dans l'appareil de Marsh ; on reconnaît aisément, à l'intensité des taches produites sur la porcelaine, si l'arsenic et l'antimoine sont en quantité appréciable ; l'intensité des taches sert même fréquemment à évaluer la proportion de ces deux corps.

DOSAGE DU SOUFRE. — Le dosage du soufre peut être fait par deux méthodes : dans toutes les deux on fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, qu'on précipite par le chlorure de barium ; le poids du sulfate de baryte permet de calculer la proportion du soufre.

L'oxydation du soufre se fait par voie sèche, par fusion avec un mélange de nitre, de carbonate de potasse, et de potasse caustique. La matière fondue est traitée par l'eau ; la liqueur est acidifiée par l'acide hydrochlorique ; dans la dissolution acide on verse du chlorure de barium ; le précipité de sulfate de baryte, lavé et purifié, est calciné et pesé ; il contient, comme nous l'avons déjà dit, 13,78 pour 100 de son poids de soufre.

Première
méthode.

Opération. — On porphyrise 1 gramme du soufre proposé, on le mélange intimement avec 4 grammes de nitre et 6 grammes de carbonate de potasse ; le mélange est placé dans un grand creuset de porcelaine, dans lequel on a fait fondre d'avance 2 à 3 grammes de potasse caustique. On chauffe très-lentement le creuset au rouge sombre, afin que l'action du soufre sur le nitre ne soit pas brusque, et ne donne pas lieu à des projections ; dès que l'oxydation paraît à peu près terminée, on élève un peu la température, et on maintient la matière en fusion pendant cinq ou six minutes. On retire ensuite le creuset du feu, et, quand il est complètement refroidi, on le plonge dans une capsule contenant de l'eau.

La matière ne tarde pas à se détacher du creuset et à se dissoudre ; on lave le creuset avec de l'eau chaude et on le jette ; il est corrodé assez fortement à l'intérieur et ne peut plus servir pour aucune opération.

La liqueur contient tout le soufre à l'état de sulfate alcalin ; elle renferme en outre de la potasse, du carbonate de potasse, et même un peu de silicate, d'aluminate, et d'azotate de potasse. On y verse peu à peu de l'acide hydrochlorique étendu, jusqu'à ce que la réaction au papier tournesol soit franchement acide.

On la fait passer dans une très-grande fiole, on étend de beaucoup d'eau, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; ce long repos a pour objet de laisser déposer la plus grande partie de la silice du silicate de potasse, décomposé par l'acide chlorhydrique. S'il se forme un dépôt de silice, on le sépare par filtration, et dans la liqueur claire on verse du chlorure de baryum tant qu'il se produit un précipité. Le sulfate de baryte obtenu est lavé, purifié, calciné, et pesé avec les précautions exposées précédemment.

Observations. — Cette méthode donne le dosage assez exact du soufre, mais elle est d'une application difficile. La fusion des matières alcalines dans un creuset de porcelaine exige une grande habitude, car on se trouve placé entre deux difficultés : si on chauffe un peu rapidement, on doit craindre de casser le creuset, et surtout de perdre une partie de la matière par suite d'une trop grande vivacité dans la réaction ; si au contraire on conduit le feu trop lentement, l'opération est longue, les alcalis attaquent profondément le creuset de porcelaine, et celui-ci ne résiste pas toujours jusqu'à la fin. Quand le creuset a été fortement attaqué, il se forme une proportion très-grande de silicate de potasse, la dissolution chlorhydrique contient beaucoup de silice, dont on ne parvient à faire déposer qu'une faible partie par un repos très-prolongé, le sulfate de baryte entraîne un peu de silice qu'il est quelquefois difficile de lui enlever.

Seconde
méthode.

On évite ces difficultés en employant la méthode suivante :

On fait chauffer 1 gramme du soufre proposé, bien porphyrisé, dans une dissolution concentrée de potasse pure ; quand tout est dissous, on fait arriver dans la liqueur, chauffée à 80 degrés environ, un courant un peu rapide de chlore. En moins d'un quart d'heure le soufre est complètement transformé en acide sulfurique ; on cesse le courant de chlore, on procède à la précipitation de l'acide sulfurique et à la pesée du sulfate de baryte, en suivant la marche précédemment indiquée.

On obtient par cette méthode le dosage parfaitement exact du soufre ; le seul reproche à lui faire est la longueur des lavages du sulfate de baryte, précipité dans une liqueur qui renferme une proportion considérable de chlorure alcalin.

§ 2. — Sulfures métalliques.

Le dosage du soufre dans les sulfures métalliques est presque toujours fait par une opération spéciale, dans laquelle on ne cherche pas à doser les métaux. Les mêmes méthodes s'appliquent à peu près à tous les sulfures ; il est donc rationnel de décrire ici ces méthodes, afin de n'avoir plus à nous occuper que des cas tout à fait particuliers dans les chapitres consacrés aux métaux.

Dans tous les procédés proposés jusqu'à présent on traite le sulfure par un oxydant énergique, par voie humide ou par voie sèche, afin de faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique ; on précipite ensuite ce dernier à l'état de sulfate de baryte, en ajoutant du chlorure de barium à la liqueur, préalablement rendue acide, qui contient l'acide sulfurique ; le poids du sulfate de baryte bien lavé, purifié, séché et calciné, sert à calculer la proportion du soufre contenu dans le minerai proposé. Les procédés d'oxydation du soufre qu'il convient d'employer dépendent du degré d'exactitude dont on a besoin dans le dosage, et de la nature des métaux et des gangues qui sont contenus dans les minerais. Les agents d'oxydation de la voie humide sont : l'eau régale, le chlore en présence d'une dissolution un peu concentrée de potasse ; l'agent d'oxydation par voie sèche est toujours le nitre, dont on modère l'action par le mélange d'un excès de carbonate alcalin.

EMPLOI DE L'EAU RÉGALE. — On peut employer l'eau régale toutes les fois que le minerai proposé ne contient aucun corps capable de former avec l'acide sulfurique, qui est produit par l'oxydation du soufre, un composé peu soluble ou insoluble dans l'acide hydrochlorique un peu étendu. Supposons un minéral ou un minerai sulfuré remplissant cette condition, le dosage du soufre est conduit de la manière suivante :

Opération. — On porphyrise avec soin un certain poids du minerai, de 1 à 3 grammes, suivant la teneur probable en soufre, on le place dans une grande fiole avec une petite quantité d'eau ; on fait chauffer à 100 degrés, puis on verse dans la fiole de l'eau régale bouillante préparée avec des volumes égaux d'acides azo-

lique et chlorhydrique. Dans ces conditions l'action de l'eau régale est extrêmement vive, et on obtient assez souvent la transformation complète du soufre en acide sulfurique : c'est là le but qu'on se propose d'atteindre en chauffant séparément le minerai porphyrisé et l'eau régale, avant de faire agir le réactif oxydant. Cependant cela n'arrive pas toujours, quelquefois on voit encore des pellicules ou de petits globules de soufre nageant à la surface, ou dans la liqueur, au moment où la réaction a perdu sa première vivacité, et quand les métaux sont entièrement dissous par l'acide. On peut obtenir la dissolution complète du soufre en chauffant très-longtemps, et en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités d'eau régale ; mais en agissant ainsi on s'expose à des pertes très-appreciables d'acide sulfurique, entraîné par les vapeurs abondantes que donne l'eau régale chauffée à 100 degrés. Il vaut donc mieux se borner à la première action du réactif oxydant, et cesser de chauffer la fiole dès que la dissolution des métaux est complète.

A ce moment on a dans la liqueur les métaux oxydés et combinés avec les trois acides, et la totalité ou bien la majeure partie du soufre à l'état d'acide sulfurique ; restent insolubles les gangues inattaquées, quartz, silice, sulfate de baryte, et dans certains cas une partie du soufre à l'état libre. On étend de beaucoup d'eau et on reçoit la partie insoluble sur un filtre pesé d'avance ; la précaution d'étendre d'eau avant de filtrer est indispensable, parce que l'eau régale un peu concentrée attaque très-rapidement le papier. On lave le filtre avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus le moindre trouble par l'azotate d'argent ; on sèche ensuite à la température de 100 degrés et on pèse ; l'augmentation de poids du filtre donne la somme des poids des gangues inattaquées et du soufre non oxydé.

Le soufre étant ainsi divisé en deux parties, il faut évaluer : d'un côté, le poids du soufre resté avec les gangues ; de l'autre côté, le poids de soufre contenu à l'état d'acide sulfurique dans la liqueur régale.

Occupons-nous d'abord du soufre non oxydé. Il est quelquefois réuni en globules, qu'on peut séparer des gangues à l'aide de petites pinces effilées : c'est là le cas le plus simple ; lorsqu'il se présente, on pèse les globules de soufre et on les brûle dans une petite capsule de porcelaine, afin de vérifier qu'ils ne retiennent

pas une petite quantité des gangues ; si la combustion laisse un résidu, on le pèse et on retranche son poids de celui des globules. Quand, au contraire, le soufre non oxydé n'est pas rassemblé en globules, ce qui arrive quand, dans la réaction de l'eau régale, la température ne s'est pas élevée jusqu'au point de fusion du soufre, on doit brûler le filtre avec les matières qu'il contient et peser le résidu de la combustion : ce résidu est composé des gangues inattaquées ; en retranchant son poids de la somme des poids des gangues et du soufre, on a, par différence, la proportion du soufre qui a échappé à l'action de l'eau régale.

On n'obtient de cette manière qu'une approximation quelquefois douteuse ; en effet, les erreurs commises dans les deux pesées du filtre se reportent entièrement sur le soufre, qui est évalué par différence : ces erreurs sont, ou du moins peuvent être, fort appréciables, parce que le papier est toujours un peu attaqué par l'eau régale, même très-étendue, et qu'il n'a pas la même faculté hygrométrique après et avant la filtration¹. Ces erreurs peuvent être du même ordre que le poids du soufre qu'il s'agit d'évaluer. En outre, les deux pesées des gangues sont faites dans des conditions différentes : une première fois, on pèse les gangues avec le soufre, et dans le filtre, après avoir séché ces matières seulement à 100 degrés ; la seconde fois on pèse les gangues calcinées, après la combustion du papier et du soufre. Le quartz, le sulfate de baryte, et quelques silicates anhydres, ne changent pas de poids par calcination, et par conséquent n'introduisent aucune cause d'erreur dans l'évaluation du soufre libre ; mais il n'en est pas de même de l'argile et des silicates hydratés, qui perdent tout ou partie de leur eau pendant la combustion du papier. En opérant comme il vient d'être indiqué, l'eau perdue par les gangues hydratées est comptée comme soufre, et l'erreur qui en résulte peut être plus grande que le poids du soufre lui-même.

Quand on est certain que les gangues ne sont pas hydratées, on peut, dans la plupart des analyses de minerais, accepter les erreurs qui proviennent des deux pesées du papier ; mais cela

¹ On peut se garantir en partie de cette cause d'erreur en employant pour la filtration un filtre préalablement lavé à l'eau régale étendue, puis à l'eau bouillante, séché et pesé ; mais le papier ainsi traité est tellement fragile qu'on ne peut le manier qu'avec les plus grandes précautions. On peut encore contrôler le changement de poids du filtre, sur lequel est reçu le précipité, en soumettant au même lavage par l'eau régale un filtre vide, de dimensions à peu près égales.

n'est pas possible quand il s'agit de déterminer la composition d'une espèce minéralogique : quand les gangues sont hydratées, il faut, même pour les analyses de minerais, opérer différemment. Dans ces deux cas, lorsqu'on voit un peu de soufre non oxydé, et non rassemblé en globules, dans le résidu de l'attaque par l'eau régale, il faut recevoir le résidu sur un filtre, laver avec soin, détacher aussi complètement que possible les matières du papier, et les attaquer par l'eau régale bouillante. On réussit ordinairement par cette seconde attaque à dissoudre la totalité du soufre ; on filtre et on réunit la liqueur à la première : on obtient ainsi en deux fois la transformation complète du soufre en acide sulfurique.

Considérons maintenant le dosage de l'acide sulfurique formé par l'action de l'eau régale. Le dosage exact du soufre dans la liqueur acide présente des difficultés assez grandes. Cette liqueur contient les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, et des oxydes divers ; elle est nécessairement très-étendue. On y verse progressivement du chlorure de baryum tant qu'il paraît se former un précipité blanc ; puis on chauffe à 100 degrés environ, jusqu'à ce que le sulfate de baryte soit parfaitement rassemblé et la liqueur bien claire. Le précipité est loin d'être du sulfate de baryte pur ; il contient :

A l'état de sulfates, une proportion variable et généralement faible de toutes les bases qui sont dans la liqueur ;

Une petite quantité d'azotate de baryte, quantité variable avec la proportion d'acide azotique contenue dans la dissolution acide, avec le degré de concentration, avec l'excès de chlorure de baryum employé, et avec la manière dont on a opéré. Elle est d'autant plus faible qu'on a fait la précipitation dans une liqueur plus étendue, renfermant moins d'acide azotique ; elle est plus forte quand on verse un trop grand excès de chlorure de baryum, et surtout quand on opère à froid.

Le précipité est en outre imprégné d'une petite quantité de tous les sels que renferme la liqueur acide. D'un autre côté, le sulfate de baryte n'est pas tout à fait insoluble en présence d'un excès d'acide azotique, surtout quand la liqueur est un peu concentrée : il n'est complètement insoluble que dans l'acide chlorhydrique étendu. Il reste donc un peu d'acide sulfurique en dissolution, et il en reste d'autant plus qu'on a employé plus d'acide

azotique pour l'oxydation du soufre. Comme on a besoin d'une action oxydante très-énergique, on n'est pas maître de diminuer la proportion de l'acide azotique, on peut seulement rendre moins forte l'action dissolvante que cet acide exerce sur le sulfate de baryte, en opérant la précipitation dans une liqueur extrêmement étendue. Ainsi, pour obtenir la précipitation sensiblement complète de l'acide sulfurique, et pour avoir du sulfate de baryte qui ne soit pas trop chargé d'azotate, la condition principale à remplir est la même, c'est d'opérer en présence de beaucoup d'eau. Il ne faut pas craindre de se servir de fioles de quatre litres, même quand on ne doit pas doser plus de 0^{gr},50 de soufre, et cependant il est essentiel de n'employer en eau régale, et en chlorure de baryum, que les quantités strictement nécessaires pour l'oxydation du soufre, et pour la précipitation de l'acide sulfurique.

Le précipité de sulfate de baryte impur étant bien rassemblé au fond de la fiole est lavé par décantations ; après chacune d'elles on remplit la fiole avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on agite vivement et à plusieurs reprises, et on fait chauffer jusqu'à 100 degrés. Le nombre des décantations nécessaires est variable avec le degré d'extension de la liqueur dans laquelle on a fait la précipitation ; quand on se sert de très-grandes fioles, trois décantations suffisent amplement pour enlever au sulfate de baryte les sels solubles dont il est imprégné au moment de sa formation ; il en faut un plus grand nombre quand on a fait la précipitation dans une liqueur un peu concentrée.

Le précipité est ensuite reçu sur un filtre, et le lavage est achevé à l'eau chaude : on fait sécher le filtre, on détache autant que possible le précipité, et on brûle le papier ; on réunit les cendres au sulfate de baryte, et on calcine pendant quelques minutes au rouge presque vif¹. Il reste enfin à peser le sulfate et à calculer la proportion du soufre d'après le poids obtenu.

Dans les analyses des minerais, lorsqu'on a opéré les lavages par décantation avec les soins convenables, le sulfate de baryte, bien que n'étant pas tout à fait pur, peut servir au dosage du soufre, toutes les fois au moins qu'il reste à peu près pulvérulent

¹ Il ne faut jamais calciner dans une capsule de platine du sulfate de baryte mal lavé, et contenant une proportion notable d'azotate, parce que le platine serait un peu attaqué. Comme l'azotate fond avant de se décomposer, il faut se hâter de retirer la capsule du feu dès qu'on voit la matière s'agglomérer, et purifier le sulfate.

pendant la calcination : cet aspect de sulfate calciné indique que les lavages lui ont enlevé à peu près la totalité des sels étrangers, azotate de baryte et chlorures. Mais dans les analyses pour lesquelles on a besoin d'exactitude, il est indispensable de purifier le sulfate avant de le calciner. Le sulfate bien lavé contient encore un peu d'azotate de baryte, et une quantité variable des sulfates de tous les métaux que renferme la liqueur acide dans laquelle il a été précipité : on le purifie de la manière suivante :

On le chauffe pendant quelques minutes un peu au-dessous du rouge sombre, puis on le met dans une fiole avec de l'acide chlorhydrique concentré et avec un peu de chlorure de barium ; on porte à l'ébullition, et on maintient la matière à cette température pendant quelques heures. On étend ensuite de beaucoup d'eau et on filtre. Le sulfate est lavé sur le filtre, séché et calciné ; il est alors à très-peu près pur, et on peut admettre qu'il contient 13,78 pour 100 de soufre. Dans ces opérations, l'azotate de baryte est décomposé par l'acide chlorhydrique concentré ; les sulfates des oxydes autres que la baryte, rendus libres par la calcination modérée, sont dissous par l'acide, et l'acide sulfurique qu'ils contenaient est précipité par le chlorure de barium, au moins pour la plus grande partie, à l'état de sulfate de baryte.

Observations. — En suivant la marche que nous venons d'indiquer, on évalue à volonté, très-exactement ou approximativement, le soufre qui a passé à l'état d'acide sulfurique par l'action de l'eau régale ; il n'y a d'incertitude que pour la partie du soufre qui est restée à l'état libre, et encore seulement dans le cas où ce soufre n'est pas réuni en globules. Nous avons fait connaître comment il est possible d'attaquer complètement le soufre, en soumettant de nouveau à l'action de l'eau régale le résidu de la première attaque : on peut donc toujours peser la totalité du soufre à l'état de sulfate de baryte, et par conséquent obtenir une détermination exacte.

Aussi la méthode de dosage du soufre par l'eau régale est-elle employée de préférence à toutes les autres, toutes les fois que la nature des gangues, ou celle des métaux contenus dans les minerais, n'y met pas un trop grand obstacle.

Il est facile de se rendre compte de l'influence que peuvent avoir sur les opérations précédemment exposées certaines gangues, telles que le carbonate de baryte, le carbonate de chaux, le sul-

fate de chaux, et des sulfures tels que la galène. Le plomb, la chaux et la baryte forment des sulfates peu solubles ou insolubles, une partie de l'acide sulfurique produit par l'action de l'eau régale est précipitée, il n'en reste dans la liqueur acide qu'une fraction dont on n'a aucun intérêt à faire le dosage. La méthode est donc inapplicable pour les minerais qui contiennent de la galène, du carbonate ou du sulfate de chaux, ou du carbonate de baryte.

Elle peut être appliquée, mais avec des précautions spéciales, aux minerais qui contiennent de l'étain ou de l'antimoine ; ces deux métaux forment des chlorures dont les dissolutions ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique ; les dissolutions se troublent quand on les étend d'eau, et ne peuvent pas être filtrées. En présence de ces deux métaux, il faut empêcher la décomposition des chlorures en ajoutant un peu d'acide tartrique à la liqueur acide, avant de l'étendre d'eau pour les lavages ; avec cette précaution, le dosage du soufre peut être fait de la même manière que pour les minerais qui ne renferment pas d'étain et d'antimoine.

Il suffit ordinairement de 1 gramme d'acide tartrique pour empêcher les chlorures d'étain et d'antimoine de se troubler par l'eau, et il faut éviter avec grand soin d'employer plus d'acide tartrique que cela n'est indispensable ; le tartrate de baryte est peu soluble, et le sulfate de baryte en entraîne, au moment de sa précipitation, une proportion toujours sensible, d'autant plus forte que la liqueur renferme plus d'acide tartrique. Pendant les lavages prolongés une partie du tartrate est dissoute, mais il en reste encore une quantité appréciable dans le sulfate desséché. Sa présence est mise en évidence quand on calcine le sulfate dans un creuset fermé ; la matière calcinée est plus ou moins colorée par le charbon qui provient de la décomposition de l'acide tartrique. Cette coloration par le charbon peut même encore être sensible quand on opère la calcination dans une capsule ouverte, sur la flamme du gaz, sur une lampe à alcool, ou sur un feu de charbon, à cause de la difficulté avec laquelle brûle le charbon de l'acide tartrique. On ne peut pas ordinairement apercevoir la coloration, grise ou noire, quand on fait la calcination sous le moufle d'un four de coupelle, parce que, le courant d'air étant rapide, la combustion de l'acide tartrique se fait très-facilement. Quel que soit du reste l'appareil employé pour la calcination, il faut toujours

purifier le sulfate de baryte avant de le peser, et pour cela le traiter, comme nous l'avons déjà indiqué, par l'acide chlorhydrique et le chlorure de barium, le laver de nouveau, le sécher et le calciner une seconde fois.

Lorsque, par inattention, on a mis dans la liqueur acide plusieurs grammes d'acide tartrique, le sulfate de baryte, même lavé avec grands soins, contient beaucoup de tartrate ; pendant la première calcination du sulfate, l'acide tartrique agit comme réductif, et la matière calcinée contient, ou du moins peut contenir, si le sulfate a une certaine épaisseur dans la capsule, un peu de sulfure de barium. Quand ensuite on cherche à purifier le sulfate de baryte, en le traitant par l'acide chlorhydrique, le sulfure de barium dégage de l'hydrogène sulfuré ; il y a perte de soufre et le dosage est inexact.

Il est bon d'observer que la formation de sulfure de barium pourrait encore avoir lieu en l'absence de l'acide tartrique, si on calcinait le sulfate de baryte avec le filtre dans une atmosphère médiocrement oxydante ; la précaution, indiquée précédemment, de séparer le précipité du papier avant la calcination est indispensable.

Sulfures métalliques facilement attaquables par l'acide chlorhydrique. — Plusieurs sulfures métalliques, notamment le proto-sulfure de fer, sont attaqués très-rapidement par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; quand on les traite à froid par l'eau régale, l'oxydation du soufre n'est pas complète, une partie se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire que l'eau régale agit sur eux, partiellement au moins, comme acide chlorhydrique. On ne parvient même pas toujours à éviter la production d'hydrogène sulfuré en faisant agir l'eau régale, préalablement chauffée jusqu'à l'ébullition, sur les sulfures également portés d'avance à la température de 100 degrés. Le dosage du soufre dans ces composés, naturels ou artificiels, présente une difficulté spéciale, et on doit, dans un certain nombre de cas, recourir à des procédés un peu détournés.

Il faut décomposer ces sulfures par l'acide chlorhydrique, et recueillir l'hydrogène sulfuré dans une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre ; il se forme un précipité de sulfure de cuivre, qui contient tout le soufre dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide chlorhydrique. Dans ce sulfure, bien lavé,

on dose le soufre en attaquant par l'eau régale et en suivant la marche précédemment indiquée. On voit que ce procédé n'est pas autre chose qu'une transformation de la matière qui doit être traitée par l'eau régale : on substitue au sulfure, facilement attaquant par l'acide chlorhydrique, un autre sulfure, sur lequel l'acide chlorhydrique seul est sans action, et pour lequel on n'a plus à craindre que l'eau régale dégage de l'hydrogène sulfuré.

Opération. — On emploie un appareil analogue à celui qui sert au dosage de l'acide carbonique (*pl. I, fig. 5*). Dans le ballon A on met de l'eau et le sulfure, en morceaux ou pulvérisé, suivant la facilité plus ou moins grande avec laquelle il est attaqué par l'acide ; le flacon B contient une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre.

L'appareil étant monté, on verse progressivement l'acide chlorhydrique par le tube C, en réglant le dégagement d'hydrogène sulfuré de telle manière que les gaz s'élèvent bulle à bulle dans la liqueur ammoniacale du flacon B. Quand la décomposition du sulfure par l'acide chlorhydrique paraît terminée, on fait chauffer lentement le ballon A jusqu'à l'ébullition, afin d'expulser complètement l'hydrogène sulfuré resté dans ce ballon, et de le faire passer dans B. Lorsqu'on pense avoir obtenu ce résultat, on retire le tube qui plonge dans la liqueur ammoniacale, en ayant soin de le laver, et de faire tomber dans B le sulfure de cuivre qui lui est adhérent ; on bouche le flacon et on attend que le sulfure de cuivre soit rassemblé. Le sulfure est ensuite lavé entièrement par décantations : on le fait enfin passer dans une grande fiole, on l'attaque par l'eau régale bouillante, qui oxyde assez aisément la totalité du soufre et le transforme en acide sulfurique ; on procède à la précipitation de cet acide par le chlorure de barium, et à la pesée du sulfate de baryte.

EMPLOI DE LA POTASSE ET DU CHLORE. — Presque tous les sulfures métalliques, parfaitement porphyrisés, sont attaqués rapidement par le chlore en présence d'une dissolution alcaline concentrée ; les métaux passent à l'état d'oxydes, qui se dissolvent ou restent insolubles suivant leur nature ; le soufre passe en entier dans la liqueur à l'état de sulfate alcalin. On peut utiliser cette réaction pour le dosage du soufre, en opérant à peu près comme nous l'avons indiqué en parlant du soufre libre.

Le sulfure bien phorphyrisé est mis en digestion pendant plusieurs heures dans une dissolution concentrée de potasse pure, chauffée à 80 degrés environ ; un courant un peu rapide de chlore est ensuite conduit dans la liqueur alcaline, et son action est prolongée jusqu'à l'entière transformation du sulfure ; la dissolution doit encore contenir de l'alcali en excès au moment où on interrompt l'arrivée du chlore. La matière non dissoute est lavée par décantations ; la dissolution est acidifiée peu à peu par l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de barium ; le sulfate de baryte est ensuite lavé, séché, purifié et calciné avec les précautions précédemment indiquées.

Quand on soumet à l'action oxydante du chlore et de la potasse certains sulfures métalliques, comme le cuivre pyriteux, les pyrites de fer, plusieurs sulfo-arséniures, l'oxydation commence d'abord avec quelque vivacité, mais elle s'arrête presque immédiatement ; on voit en même temps se produire dans la liqueur une véritable effervescence d'oxygène. Ces sulfures paraissent déterminer la décomposition des sels oxygénés du chlore, sans s'oxyder eux-mêmes, à peu près comme certains corps produisent la décomposition de l'eau oxygénée, sans se combiner avec l'oxygène mis en liberté. On réussit à attaquer complètement les sulfures à l'aide de l'artifice suivant :

Les sulfures sont traités par l'eau régale jusqu'à ce qu'ils soient entièrement désagrégés, ce qui a lieu généralement en très-peu de temps ; on étend d'eau et on verse dans la fiole une dissolution concentrée de potasse pure ; on fait chauffer jusqu'à ce que tout le soufre, séparé à l'état libre par la première action de l'eau régale, soit dissous dans la potasse en excès ; on peut alors faire arriver le chlore, et continuer l'opération absolument de la même manière que si on n'avait pas eu besoin de commencer par l'attaque à l'eau régale.

Le procédé d'oxydation du soufre par le chlore et la potasse est principalement employé dans les analyses des minerais qui contiennent de la galène ou du sulfure d'antimoine : il est également appliqué à divers sulfures, qui ont pour gangue des carbonates alcalins terreux. Cependant, quand les sulfures exigent que l'action du chlore et de la potasse soit précédée de celle de l'eau régale, la présence d'une gangue calcaire oblige à faire au pro-

cédé général une modification, du reste assez simple : il faut ajouter à la potasse une proportion de carbonate alcalin assez grande pour décomposer entièrement le sulfate de chaux qui est produit dans la première partie de l'opération ; avec cette précaution l'acide sulfurique se trouve encore en entier dans la dissolution alcaline, et le soufre peut être calculé très-exactement d'après le poids du sulfate de baryte. Il faut encore opérer de la même manière pour les minerais qui renferment du carbonate de baryte, ce qui, du reste, est assez rare.

Au contraire, le procédé d'oxydation du soufre par le chlore et la potasse, dont nous venons de parler, ne peut pas être employé pour les minerais sulfurés qui ont pour gangue du sulfate de baryte ou du sulfate de chaux : car ces deux sulfates sont décomposés, au moins en partie, par la potasse, qui renferme toujours plus ou moins de carbonate. La dissolution alcaline contiendrait une certaine quantité d'acide sulfurique provenant des gangues ; on n'aurait pas le dosage exact du soufre combiné avec les métaux.

Observations. — La méthode que nous venons de décrire a le grand avantage de n'exposer à aucune cause de perte, et de donner des résultats très-exacts ; mais elle présente un grave inconvénient : le lavage et la purification du sulfate de baryte exigent un temps considérable. Aussi n'est-elle employée que dans un petit nombre de cas, par exemple, pour les minerais qui contiennent de la galène ou du sulfure d'antimoine, ou qui ont pour gangue des carbonates alcalins terreux ; ou bien encore quand on a besoin d'avoir le dosage très-exact du soufre pour déterminer la composition minéralogique d'un sulfure. Pour la plupart des minerais et des produits d'usines, on doit préférer l'emploi de l'eau régale, toutes les fois que le permet l'absence du plomb, de l'antimoine et des gangues carbonatées.

EMPLOI DU NITRE ET DE LA POTASSE PAR VOIE SÈCHE. — L'oxydation des sulfures métalliques par fusion avec le nitre et la potasse au creuset d'argent ne peut être que très-rarement appliquée ; nous croyons cependant devoir indiquer en peu de mots de quelle manière il faut procéder.

Le sulfure bien porphyrisé est mélangé avec 3 parties de carbonate de potasse, 2 à 3 parties de nitre ; le mélange est mis dans un creuset d'argent, dans lequel on a fait fondre préala-

blement 3 ou 4 parties de potasse pure, et qu'on a laissé refroidir, autant que possible, à l'abri de l'humidité. On chauffe très-lentement jusqu'à fusion complète; on laisse refroidir et on traite par l'eau. Le creuset et surtout les oxydes insolubles doivent être lavés très-longtemps à l'eau bouillante, parce qu'ils retiennent avec énergie les sels alcalins. La dissolution contient tout le soufre à l'état de sulfate de potasse : on la traite par l'acide chlorhydrique, puis par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié, et calciné, avec toutes les précautions sur lesquelles nous avons insisté précédemment.

Observations. — La fusion dans un creuset d'argent des matières sulfurées avec le nitre, l'alcali et le carbonate alcalin, est difficile à conduire ; elle expose à des pertes appréciables par projections : on ne les évite que par une grande habitude de ce genre d'opérations. Sous ce rapport déjà, l'emploi de la voie sèche est inférieur à celui de la voie humide.

Par la fusion avec les réactifs alcalins, les gangues quartzieuses ou silicatées sont attaquées, tout l'acide silicique passe à l'état de silicate de potasse, qui se dissout en même temps que le sulfate, quand on reprend par l'eau; la présence de la silice dans la liqueur complique encore la précipitation, et même la purification du sulfate de baryte.

Les gangues sulfatées, sulfate de baryte ou sulfate de chaux, sont décomposées par le carbonate de potasse, et leur acide sulfurique passe dans la dissolution alcaline avec celui qui provient du soufre des sulfures; par conséquent, en présence des gangues de cette nature, il n'est pas possible de distinguer la proportion exacte du soufre des sulfures métalliques.

Enfin, l'oxyde de plomb et l'acide antimonique forment avec la potasse des composés qui sont solubles dans l'eau, mais qui sont décomposés en totalité ou en partie par les sels alcalins en excès, avec lesquels ils se trouvent en présence quand on reprend par l'eau la matière fondue. On n'est jamais sûr que la matière non dissoute ne renferme pas d'acide sulfurique; le dosage du soufre est incertain.

Le procédé d'oxydation par voie sèche ne doit donc pas être appliqué aux minerais qui renferment de la galène, du sulfure d'antimoine, du sulfate de baryte, du quartz ou des silicates ;

et, dans les cas où il peut être employé, il est d'une application plus difficile que les méthodes de la voie humide.

§ 3. — Dosage du soufre dans les matières organiques.

Pour doser le soufre dans les matières organiques, on doit encore oxyder le soufre, le faire passer à l'état d'acide sulfurique, et précipiter ce dernier par le chlorure de barium dans une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique en petit excès. Les agents d'oxydation sont les mêmes que pour les sulfures métalliques, l'eau régale, le chlore et la potasse, le nitro mélangé avec de la potasse et du carbonate de potasse.

EAU RÉGALE. — Presque toutes les substances organiques sont attaquées, partiellement ou complètement, par l'eau régale ; mais il est généralement impossible d'arriver à l'acidification de la totalité du soufre par l'action de cet agent d'oxydation. En outre, la liqueur acide obtenue contient toujours des produits organiques, qui retardent la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de barium, ou même empêchent complètement le précipité de sulfate de baryte de se former.

Pour ces motifs, on ne peut jamais être certain de l'absence du soufre dans une matière organique, quand, après avoir traité cette matière par l'eau régale bouillante, on n'obtient pas de précipité en versant du chlorure de barium dans la dissolution régale convenablement étendue d'eau. Quand il se forme un précipité blanc, il faut le recueillir, le laver, le sécher, le calciner et le peser, et ensuite vérifier que le précipité est bien du sulfate de baryte ; cette vérification faite, on calcule d'après son poids la proportion du soufre, mais on ne peut pas être certain d'avoir obtenu la totalité du soufre à l'état de sulfate de baryte.

L'emploi de l'eau régale comme moyen d'oxydation ne doit donc pas être conseillé pour le dosage du soufre dans les matières organiques.

CHLORE ET POTASSE. — Ces réactifs oxydants peuvent rendre de grands services et doivent être préférés à l'eau régale ; généralement, les opérations doivent être conduites comme nous l'avons

indiqué pour la détermination du soufre dans les substances minérales. La matière proposée, divisée en petits fragments quand cela est possible, est mise en digestion pendant plusieurs heures dans une dissolution chaude et concentrée de potasse pure : on fait ensuite arriver un courant rapide de chlore jusqu'à ce que toute la matière soit dissoute, et en ayant soin que l'alcali reste toujours en excès dans la liqueur. Quand on est parvenu à la dissolution complète, on est bien certain que la substance organique est entièrement transformée, et que la totalité du soufre se trouve à l'état d'acide sulfurique, combiné avec l'alcali : on acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de barium; le sulfate de baryte est enfin lavé, purifié, calciné et pesé.

Certaines matières organiques, notamment le caoutchouc vulcanisé, ne se laissent pas facilement oxyder par le chlore en présence de la potasse, et pour elles il faut recourir à l'artifice que nous avons fait connaître pour les pyrites de fer : nous prendrons pour exemple la détermination du soufre dans le caoutchouc vulcanisé.

Le caoutchouc, coupé en très-petits fragments, est d'abord attaqué pendant plusieurs heures par l'acide azotique concentré, à la température de 80 à 90 degrés; la matière paraît profondément altérée et désagrégée. Après refroidissement, on met successivement dans la fiole de l'eau et une dissolution concentrée de potasse pure, on fait chauffer jusqu'à 100 degrés; toute la matière se dissout rapidement quand l'action de l'acide azotique a été suffisamment prolongée; la dissolution complète est le caractère auquel on reconnaît que l'expérience peut être continuée. Dans la liqueur chaude on fait arriver un courant de chlore, qui détermine un précipité blanc, résineux, lequel ne contient pas de soufre. Le courant de chlore doit être continué pendant un temps plus ou moins long, suivant la nature des matières étrangères que renferme le caoutchouc : s'il ne contient aucun oxyde métallique, l'action du chlore est terminée très-prompement, en moins d'un quart d'heure, quand on n'a pas opéré sur plus de 10 grammes. Lorsque, au contraire, le caoutchouc renferme des oxydes de plomb ou de zinc, il faut faire arriver le chlore presque jusqu'à la saturation de l'alcali; le plomb est alors précipité complètement à l'état d'*oxyde puce* ou de composé organique; la

plus grande partie de l'oxyde de zinc se dépose également. Dans tous les cas, on laisse le précipité se rassembler au fond de la fiole, on le lave par décantations. Dans la liqueur, acidifiée par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le poids du sulfate de baryte, lavé, purifié et calciné, permet de calculer très-exactement la proportion de soufre contenue dans le caoutchouc proposé.

NITRE ET POTASSE. — L'oxydation complète d'un certain nombre de matières organiques peut être obtenue aisément, par fusion au creuset d'argent avec du nitre, du carbonate de potasse, et de la potasse pure. Ce moyen d'oxydation réussit bien toutes les fois que la matière n'éprouve pas de décomposition appréciable à la température assez élevée, qui est nécessaire à la fusion ignée de la potasse et des sels alcalins. Dans ce cas, en effet, l'action oxydante du nitre peut s'exercer avant que la matière commence à se décomposer par la chaleur seule; on peut être certain de la transformation complète du soufre en acide sulfurique. La fusion au creuset d'argent, la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de barium, la pesée du sulfate de baryte, sont faites avec les précautions ordinaires, qu'il est inutile de rappeler.

Au contraire, il est impossible d'employer le procédé d'oxydation par la voie sèche pour les matières organiques facilement altérables; la décomposition de la matière organique par la chaleur précédant l'action oxydante du nitre, on peut être à peu près certain qu'une partie du soufre est volatilisée avant d'être oxydée par l'action du réactif employé. La proportion d'acide sulfurique formé pendant l'expérience ne saurait servir de base au dosage du soufre.

Il résulte de tout ce qui précède que le procédé d'oxydation par le chlore et la potasse est le seul qui puisse être appliqué, d'une manière générale, pour le dosage du soufre dans les matières organiques: l'eau régale, et, dans la plupart des cas, le nitre, la potasse et le carbonate de potasse, conduisent à des résultats incertains.

COMBUSTIBLES MINÉRAUX. — Presque tous les combustibles minéraux contiennent, à l'état de mélange très-irrégulier, divers sulfures métalliques, et principalement des pyrites; on trouve même,

dans un certain nombre de couches de houille et de lignite, des lamelles de sulfate de chaux. Il est bien rare qu'on ait un intérêt véritable à doser le soufre dans les combustibles, en raison de la difficulté à peu près insurmontable que présente le choix d'un échantillon moyen ; cependant, ce dosage pouvant être utile dans quelques cas particuliers, il est nécessaire d'indiquer de quelle manière il peut être fait.

Supposons qu'on ait à doser le soufre dans un échantillon de houille, pris avec tous les soins convenables et représentant approximativement un tas un peu considérable de combustible ; admettons que la houille contienne en même temps du sulfate de chaux et des sulfures métalliques. L'examen de l'échantillon comprend deux séries d'opérations : l'une pour le dosage du soufre qui se trouve à l'état de sulfate de chaux ; l'autre pour la détermination du soufre des sulfures métalliques.

Sulfate de chaux. — Le sulfate de chaux se présente généralement dans la houille en lamelles parfaitement visibles ; on peut donc reconnaître assez aisément si l'échantillon proposé en renferme peu ou beaucoup, et par conséquent savoir sur quel poids il faut opérer pour avoir une quantité notable de sulfate à doser ; il faut quelquefois prendre jusqu'à 25 grammes pour ce dosage.

La houille bien porphyrisée est mise en digestion, à froid, dans un volume d'eau considérable, au moins trois litres ; on agite fréquemment et on ne filtre qu'après deux, ou même trois jours. Avec ces précautions on peut admettre que la liqueur filtrée contient tout le sulfate de chaux ; on l'acidifie par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryte, précipité dans une liqueur très-étendue, se lave avec facilité, et il est inutile de chercher à le purifier de la petite quantité de sulfate de chaux qu'il a pu entraîner ; il est calciné et pesé ; son poids correspond à :

13,78	pour 100	de soufre ;
54,38	—	d'acide sulfurique ;
58,74	—	de sulfate de chaux.

Soufre à l'état de sulfures. — Il est impossible de se servir d'eau régale seule comme agent d'oxydation du soufre ; en présence de l'excès de charbon, l'eau régale ne fait passer à l'état d'acide

sulfurique qu'une fraction très-minime du soufre, la plus grande partie reste sous forme de pellicules, qu'il n'est pas possible de séparer du charbon.

La fusion avec du nitre, du carbonate de potasse et de la potasse, n'est pas non plus applicable ; on parviendrait bien à brûler tout le soufre, mais à la condition d'oxyder en même temps tout le charbon, c'est-à-dire en employant un énorme excès de nitre ; de plus, il faudrait modérer l'action très-vive du combustible sur le nitre, en mélangeant avec ces matières un poids considérable de carbonate alcalin. Il faudrait employer pour cette fusion un creuset de dimensions tout à fait incommodes, inusitées dans les laboratoires. Le chlore, en présence de la potasse, est le seul agent d'oxydation qui puisse être appliqué avec succès ; l'opération doit être conduite comme nous l'avons indiqué pour le caoutchouc.

On opère le dosage du soufre combiné avec les métaux sur une partie de la matière qui a été traitée par l'eau, reçue sur le filtre et séchée à 100 degrés ; on en prend de 2 à 10 grammes, suivant la teneur probable en soufre, et on l'attaque par l'acide azotique concentré. Après avoir laissé l'acide agir pendant quelques heures on ajoute de l'eau, puis une dissolution concentrée de potasse, et on fait arriver du chlore pendant dix ou quinze minutes. La houille est dissoute, le plus souvent en partie, quelquefois en totalité ; le soufre est toujours en entier dans la liqueur alcaline, à l'état d'acide sulfurique. La partie insoluble est lavée par décantation ; dans la liqueur, acidifiée par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de barium.

§ 4. — **Combinaisons du soufre avec l'oxygène.**

Le soufre forme de nombreux composés avec l'oxygène ; les plus importants sont les acides sulfurique, sulfureux, hyposulfureux ; l'acide hyposulfurique se présente très-rarement dans les opérations analytiques. Quant aux autres combinaisons, nous ne pensons pas devoir nous en occuper ici ; ce que nous dirons pour l'acide hyposulfureux fera suffisamment connaître de quelle manière il faudrait procéder à leur dosage. Nous insisterons parti-

culièrement sur l'acide sulfurique et sur l'acide sulfureux, qui sont fréquemment employés comme réactifs.

Nous rappellerons d'abord les caractères principaux des sels formés par les acides hyposulfureux, sulfureux, hyposulfurique et sulfurique; nous ferons ensuite connaître les procédés de dosage des quatre acides dans les divers cas qui peuvent se présenter.

ACIDE HYPOSULFUREUX. S^2O^3 .

La composition de l'acide hyposulfureux est la suivante :

Soufre.	66,74
Oxygène.....	33,26
	<hr/>
	100,00

Cet acide est extrêmement peu stable quand il n'est pas combiné avec les bases fortes; il forme, avec les alcalis, avec les terres alcalines, et avec plusieurs oxydes métalliques, des sels qui peuvent être chauffés sans altération à la température de 100 degrés, ou même à une température plus élevée. Mais les sels qu'il forme avec la plupart des oxydes métalliques ne résistent pas à l'action d'une chaleur très-modérée : ainsi les hyposulfites d'argent, d'oxydure de mercure, etc., noircissent en se transformant partiellement en sulfures, à une température de beaucoup inférieure à 100 degrés.

Les hyposulfites, considérés comme neutres, répondent à la formule $S^2O^3 + RO$. Les sels de potasse et de soude sont solubles dans l'eau, et leurs dissolutions cristallisent aisément; on peut les porter à l'ébullition sans décomposer les hyposulfites; elles peuvent être conservées longtemps dans des flacons bien bouchés sans éprouver aucune altération; elles n'ont même pas une tendance marquée à absorber l'oxygène de l'air. Il n'en est pas de même en présence d'un alcali libre; dans ce cas, l'acide hyposulfureux se transforme lentement en acide sulfureux et ensuite en acide sulfurique. Sous l'influence des réactifs oxydants de la voie humide, de l'acide azotique, de l'eau régale, du chlore et de la potasse, les hyposulfites sont très-rapidement transformés, l'acide hyposulfureux passe en entier à l'état d'acide sulfurique.

Les hyposulfites de chaux et de plomb sont presque insolubles dans l'eau, ceux de baryte et de strontiane sont tout à fait insolubles ; ils résistent très-bien à la température de 100 degrés. Les hyposulfites d'argent et d'oxydure de mercure sont presque insolubles, mais peu stables ; celui d'argent peut former des sels doubles avec les hyposulfites alcalins, et acquiert alors beaucoup de stabilité. Les hyposulfites contenant d'autres oxydes métalliques sont en général solubles, mais se décomposent aisément quand on les chauffe, en laissant déposer des sulfures.

CARACTÈRE DISTINCTIF. — Tous les hyposulfites sont décomposés très-rapidement par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique et généralement par tous les acides forts non oxydants, avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de soufre. L'acide azotique étendu et froid produit aussi la même décomposition, mais l'acide concentré agit seulement comme oxydant. Ce caractère, dégagement d'acide sulfureux avec dépôt de soufre sous l'action de l'acide chlorhydrique étendu, ne permet pas de confondre les hyposulfites avec aucune autre série de sels.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX. — Le dosage de l'acide hyposulfureux ne présente aucune difficulté quand il s'agit d'une dissolution qui ne renferme pas d'autre acide : il suffit de faire passer l'acide hyposulfureux à l'état d'acide sulfurique au moyen d'un réactif oxydant, d'acidifier ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique, et de précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le poids du sulfate de baryte, lavé, purifié, et calciné, avec les précautions déjà signalées dans les paragraphes précédents, permet de calculer la proportion de l'acide hyposulfureux : 100 de sulfate de baryte répondent à 20,65 de l'acide cherché.

On peut employer l'acide azotique concentré pour produire la transformation en acide sulfurique, en ayant la précaution de chauffer préalablement la dissolution proposée ; cependant, quand cette dissolution est trop étendue, on peut craindre que l'acide azotique se comporte en partie comme acide non oxydant, et dégage une partie du soufre à l'état d'acide sulfureux, auquel cas la pesée du sulfate de baryte ne pourrait donner un dosage exact. On est averti de cette cause d'erreur non-seulement par l'odeur facilement reconnaissable de l'acide sulfureux, mais encore par

le dépôt de soufre qui se produit dans la liqueur, et la rend *laitueuse* ; il faut alors recommencer le dosage en employant un agent d'oxydation qui n'expose pas à la même cause de perte, le chlore en présence de la potasse ajoutée en petit excès.

On fait dissoudre dans la dissolution proposée de 12 à 15 grammes de potasse pure, on chauffe à 80 degrés environ, et on fait arriver un courant de chlore pendant quelques minutes, ce qui suffit amplement pour la transformation en acide sulfurique de 2 à 3 grammes d'acide hyposulfureux. On acidifie par l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné.

Lorsqu'il s'agit d'un hyposulfite insoluble ou peu soluble, il faut procéder un peu différemment : on commence par décomposer l'hyposulfite en le faisant chauffer à près de 100 degrés, et pendant au moins douze heures, avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin, contenant au moins dix parties de carbonate pour une partie d'hyposulfite. Il se produit, par double décomposition, de l'hyposulfite alcalin et un carbonate insoluble : on lave ce dernier par décantation, on le sépare par filtration, et dans la liqueur on procède au dosage de l'acide hyposulfureux par les procédés que nous venons d'indiquer.

HYPOSULFITES ET SULFURES ALCALINS. — On peut avoir à examiner, dans des cas très-rares, des matières alcalines contenant à la fois des sulfures et des hyposulfites ; la détermination approchée des proportions de soufre qui se trouvent sous ces deux états présente des difficultés sérieuses ; il est utile de faire connaître par quels procédés on parvient à les surmonter.

Prenons pour exemple le cas d'une dissolution contenant seulement des sels de soude, et ne renfermant pas d'acide sulfurique ; nous posons cette dernière hypothèse seulement pour simplifier l'exposé des opérations, car la présence de l'acide sulfurique ne complique pas notablement la question ; elle n'apporte aucune difficulté nouvelle à la séparation du sulfure et de l'hyposulfite alcalins.

On verse dans la liqueur proposée une dissolution neutre de chlorure de zinc, on étend de beaucoup d'eau, on bouche la fiole et on attend que le précipité soit bien rassemblé. Il contient à l'état de sulfure de zinc tout le soufre du sulfure alcalin ; il peut

renfermer en outre d'autres composés insolubles du zinc, dont la nature dépend des acides qui se trouvent dans la dissolution proposée ; ainsi, quand elle contient du carbonate de soude, le précipité renferme de l'hydrocarbonate de zinc. On le lave ensuite à plusieurs reprises par décantation, en maintenant autant que possible la fiole pleine de liqueur, et bouchée, et en employant de l'eau récemment portée à l'ébullition. Ces précautions sont indispensables pour éviter l'altération du sulfure de zinc par l'oxygène de l'air, ou par l'oxygène dissous dans l'eau.

Tout l'acide hyposulfureux se trouve dans la liqueur, on peut le doser par les méthodes que nous avons déjà indiquées. Le soufre du sulfure de zinc, contenu dans le précipité, est transformé en acide sulfurique par l'action de l'eau régale bouillante, ou par celle du chlore en présence de la potasse, et dosé à l'état de sulfate de baryte.

Observations. — En opérant comme il vient d'être dit, on commence par séparer les deux états chimiques du soufre en utilisant les propriétés du zinc, de former un sulfure insoluble dans une liqueur neutre ou même alcaline, et de ne pas donner de composé insoluble avec l'acide hyposulfureux ; tout le soufre contenu à l'état de sulfure dans la dissolution proposée est bien précipité, et l'acide hyposulfureux reste dissous. Cependant la séparation ne peut pas être nette, parce que, le sulfure de zinc étant très-gélatineux et très-altérable à l'air, son lavage ne saurait être complet ; le précipité, lavé aussi bien que possible, retient encore par adhérence une petite quantité de tous les sels qui sont dans la liqueur ; il en résulte qu'on doit trouver par cette méthode trop de sulfure et pas assez d'hyposulfite alcalin.

On peut avoir assez aisément une vérification pour la quantité totale de soufre qui entre dans la dissolution proposée sous les deux états, en traitant la dissolution elle-même par la potasse en excès et par le chlore, ce qui transforme tout le soufre en acide sulfurique ; on dose ensuite cet acide à l'état de sulfate de baryte avec les précautions ordinaires. Le poids du sulfate de baryte permet de calculer le soufre total, mais il ne donne aucune vérification pour les proportions de soufre qui existent à l'état de sulfure et d'hyposulfite.

ACIDE SULFUREUX. SO_2 .

La composition de l'acide sulfureux est la suivante :

Soufre.	50,00
Oxygène.....	50,00
	<hr/>
	100,00

L'acide sulfureux gazeux mis en présence de l'oxygène ou de l'air, parfaitement desséchés, ne manifeste qu'une tendance à peine sensible à se combiner avec l'oxygène ; il n'en est pas de même en présence de la vapeur d'eau ou de l'eau liquide : dans ce cas, l'acide sulfureux absorbe presque immédiatement l'oxygène et passe en partie à l'état d'acide sulfurique ; il est bon de rappeler qu'il faut un temps considérable pour transformer complètement en acide sulfurique une certaine quantité d'acide sulfureux. Tous les agents oxydants de la voie humide oxydent très-rapidement et complètement l'acide sulfureux. Cet acide peut réduire au minimum un certain nombre de peroxydes métalliques : on l'emploie assez fréquemment comme réductif dans les opérations analytiques.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX. — On obtient l'acide sulfureux en décomposant l'acide sulfurique concentré par le cuivre métallique ou par le charbon. Dans les deux cas la décomposition de l'acide sulfurique ne peut être produite que si on chauffe assez fortement. On a besoin d'une grande habitude et d'une attention soutenue pour obtenir un dégagement régulier d'acide sulfureux ; aussi préfère-t-on généralement préparer d'avance une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, chauffer cette dissolution pour volatiliser l'acide, et le conduire dans les liqueurs où il doit agir.

La dissolution d'acide sulfureux contient toujours un peu d'acide sulfurique ; car il est à peu près impossible d'éviter complètement le contact de l'air, ou la présence d'un peu d'air dans l'eau dans laquelle on fait arriver le gaz. Elle renferme en outre de l'acide carbonique quand on se sert de charbon pour la décomposition de l'acide sulfurique ; on ne pourrait expulser la totalité de l'acide carbonique qu'en faisant arriver dans l'eau un volume

d'acide sulfureux beaucoup plus considérable que celui qui peut être dissous dans le volume liquide employé.

Quand on chauffe un peu vivement la dissolution, l'acide sulfureux, en se dégageant rapidement, entraîne tout l'acide carbonique, et même une petite quantité d'acide sulfurique. L'acide carbonique est généralement sans inconvénient dans les opérations pour lesquelles l'acide sulfureux est employé ; si, dans un cas spécial, il était nuisible, on éviterait facilement sa présence en se servant de cuivre et d'acide sulfurique pour la préparation de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique lui-même n'empêche pas l'action réductrice de l'acide sulfureux, et très-fréquemment on n'a aucun intérêt à employer l'acide sulfureux exempt d'acide sulfurique.

Dans quelques cas particuliers, par exemple dans la détermination du titre des minerais de manganèse, il est essentiel que l'acide sulfureux ne contienne pas la plus faible trace d'acide sulfurique. On atteint ce résultat en mettant une petite quantité de chlorure de barium dans la dissolution d'acide sulfureux, et en faisant passer le gaz, dégagé par la chaleur, à travers un flacon laveur contenant aussi du chlorure de barium ; on est alors bien assuré que le gaz qui sort du flacon laveur ne contient pas du tout d'acide sulfurique, même quand on pousse très-vivement la distillation de l'acide sulfureux.

CARACTÈRES DES SULFITES. — La composition des sulfites neutres est représentée par la formule $SO^3 + RO$. Presque tous sont décomposés par la chaleur, mais les produits sont variables avec le mode de calcination et selon l'énergie basique de l'oxyde. Si on calcine modérément, et au contact de l'air, des sulfites alcalins, ou des sulfites contenant d'autres bases fortes, l'acide sulfureux passe, au moins en partie, à l'état d'acide sulfurique, on obtient des sulfates, ou bien un mélange de sulfates et d'oxydes. Quand au contraire on chauffe, à l'abri du contact de l'air, les sulfites dont les bases ne sont ni très-énergiques ni très-faciles à réduire, l'acide sulfureux est mis en liberté, les oxydes restent dans le creuset comme produits fixes de la calcination.

Les sulfites alcalins sont solubles dans l'eau ; les dissolutions exposées au contact de l'air absorbent assez rapidement l'oxygène, et se trouvent au bout de peu de temps contenir une très-

notable quantité de sulfates ; elles se comportent, surtout à l'aide de la chaleur, comme réductifs aussi énergiques que l'acide sulfureux libre. Les sulfites de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, etc., sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent aisément dans l'acide sulfureux en excès.

L'acide sulfureux est un acide très-faible, à peine plus fort que l'acide carbonique ; tous les sulfites sont décomposés, même à la température ordinaire, par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique, etc., concentrés ou très-étendus. L'acide sulfureux mis en liberté se dégage avec effervescence, et comme il est facilement reconnaissable à son odeur, cette décomposition est le véritable caractère distinctif des sulfites.

Les acides oxydants très-étendus produisent également une effervescence d'acide sulfureux ; mais ces mêmes acides un peu concentrés agissent seulement comme oxydants, et transforment l'acide sulfureux en acide sulfurique. La transformation est complète quand on opère à une température voisine du point d'ébullition, par exemple quand on verse l'acide azotique ou l'eau régale, portés préalablement à 80 degrés, sur le sulfite, en dissolution ou en suspension dans l'eau, et chauffé jusqu'à 100 degrés : quand on opère à froid, même avec des acides concentrés, on ne peut être certain de ne pas perdre un peu d'acide sulfureux.

Le chlore, agissant sur des dissolutions de sulfites, fait passer rapidement l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique ; l'action oxydante du chlore est encore plus énergique en présence des alcalis ; ces réactions sont fréquemment utilisées dans les analyses.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFUREUX.— Pour doser l'acide sulfureux on le transforme d'abord en acide sulfurique par un réactif oxydant ; on précipite ensuite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; 100 de sulfate de baryte répondant à 27,54 d'acide sulfureux.

Lorsqu'il s'agit de sulfites alcalins, ou bien de sulfites contenant des bases formant des sulfates solubles, on effectue la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique, soit par l'action de l'eau régale versée bouillante sur le sulfite préalablement chauffé, soit par le chlore et la potasse. Dans les deux cas l'action est très-rapide ; elle est terminée en quelques minutes. La précipitation et la pesée du sulfate de baryte se font ensuite comme nous l'avons indiqué dans les paragraphes précédents.

Pour les sulfites de baryte, de strontiane, de plomb, etc., dont les bases donnent des sulfates insolubles ou peu solubles, on doit toujours opérer l'oxydation de l'acide sulfureux par le chlore en présence de la potasse, et décomposer ensuite le sulfate insoluble par une longue ébullition avec un grand excès de carbonate alcalin. La partie insoluble est lavée par décantation, puis séparée par filtration : la liqueur claire contient tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate alcalin ; on l'acidifie par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de barium ; le sulfate de baryte est enfin lavé, purifié, calciné et pesé.

ACIDES SULFUREUX ET HYPOSULFUREUX. — La détermination des deux acides ne peut se faire que très-difficilement quand ils existent en même temps dans une dissolution : cela ne peut se présenter que très-rarement et seulement quand les acides sont combinés avec les alcalis.

Considérons une dissolution neutre contenant comme bases la potasse et la soude, et renfermant ou pouvant renfermer les deux acides sulfureux et hyposulfureux ; il est facile de constater la présence de l'acide hyposulfureux par l'action de l'acide chlorhydrique, qui donne un dépôt de soufre et une effervescence d'acide sulfureux, mais il n'est pas possible de reconnaître, par le caractère ordinaire, si la liqueur renferme en même temps des sulfites. Si donc on soupçonne que la dissolution proposée peut contenir des sulfites, il faut opérer comme si on avait reconnu leur présence.

Nous supposons, pour ne pas compliquer inutilement la question, que la dissolution ne renferme ni sulfures ni sulfates alcalins.

La dissolution étant rendue homogène par l'agitation, on en mesure exactement deux volumes plus ou moins grands suivant le degré de concentration : l'un d'eux est employé pour le dosage du soufre total, contenu à l'état de sulfites et d'hyposulfites ; l'autre sert à déterminer la proportion d'acide sulfurique que l'acide chlorhydrique met en liberté.

Pour la première expérience on se sert, comme agent d'oxydation, du chlore en présence d'un petit excès de potasse ; l'acide sulfurique produit est précipité à l'état de sulfate de baryte, dont le poids sert à calculer la quantité de soufre que renferment les deux acides, sulfureux et hyposulfureux.

Dans la seconde expérience on emploie, pour la décomposition des sels par l'acide chlorhydrique, l'appareil représenté dans la figure 5, planche I. La dissolution proposée est placée dans le ballon A; le flacon B contient une dissolution étendue de potasse pure. Quand l'appareil est monté, on verse peu à peu l'acide chlorhydrique par le tube en S, de manière à faire arriver très-lentement l'acide sulfureux dans la liqueur alcaline du flacon. Lorsque la décomposition des sulfites et des hyposulfites paraît terminée, on chauffe le ballon, afin d'expulser, et de faire passer dans le flacon, l'acide sulfureux qui reste dans le ballon.

En opérant ainsi, on a dans la liqueur alcaline du flacon B la totalité de l'acide sulfureux que l'acide chlorhydrique a mis en liberté; il ne peut y avoir un peu d'acide sulfureux perdu que par suite de la formation d'acide sulfurique dans le ballon lui-même, par l'action de l'air qu'il contient au commencement de l'expérience. On peut rendre cette cause de perte tout à fait négligeable en se servant d'un ballon de capacité telle qu'il soit rempli aux deux tiers par le volume de la dissolution sur laquelle on opère. La liqueur alcaline est ensuite traitée par le chlore, qui transforme rapidement le sulfite alcalin en sulfate; l'acide sulfurique est ensuite précipité par le chlorure de baryum. Le poids du sulfate de baryte sert à calculer la quantité d'acide sulfureux qui est dégagée par l'action de l'acide chlorhydrique.

Les poids obtenus dans les deux expériences pour le soufre total et pour l'acide sulfureux sont rapportés à l'unité de volume de la dissolution proposée; ils suffisent pour le calcul des proportions d'acide sulfureux et d'acide hyposulfureux que contient cette dissolution.

Désignons : par les lettres s , p les poids de soufre et d'acide sulfureux donnés par les deux expériences; par x et par y les poids de soufre qui entrent dans la composition de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfureux. Les poids de ces deux acides que renferme 1 litre de la dissolution proposée sont : $x \left(1 + \frac{2.0}{S}\right)$; $y \left(1 + \frac{0}{S}\right)$, et pour calculer x et y on a les deux équations :

$$x + y = s. \quad \left(x + \frac{1}{2}y\right) \left(1 + \frac{2.0}{S}\right) = p.$$

Ce qui donne :

$$x = \frac{2.p}{1 + \frac{2.O}{S}} - s \qquad y = 2.s - \frac{2.p}{1 + \frac{2.O}{S}}$$

Si on prend en nombre rond 200 pour l'équivalent du soufre, le rapport $2. \frac{O}{S}$ est égal à l'unité, et les deux valeurs de x et de y sont :

$$x = p - s, \qquad y = 2s - p;$$

et les proportions des deux acides que renferme la dissolution proposée sont :

Pour l'acide sulfureux.....	$2(p-s).$
Pour l'acide hyposulfureux.....	$3s - \frac{5}{2}p.$

Les deux dosages peuvent être faits avec une grande exactitude, et par conséquent on peut considérer les nombres obtenus par le calcul pour les deux acides comme s'approchant beaucoup de la vérité. Cependant la méthode que nous venons d'exposer ne doit être employée qu'à défaut d'un procédé de *séparation* de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfureux, procédé qui n'a pas encore été trouvé, et qui peut-être n'a pas été cherché avec assez de persévérance par les chimistes qui se sont occupés d'analyse minérale.

On pourrait modifier un peu la seconde partie de la méthode que nous venons d'exposer, en dosant le soufre précipité par l'acide chlorhydrique, et provenant de la décomposition de l'acide hyposulfureux ; mais on n'aurait pas plus d'exactitude, parce que le soufre très-divisé est difficile à recueillir et à laver.

La présence d'un sulfure alcalin dans la dissolution qui renferme les sulfites et les hyposulfites complique beaucoup les déterminations. Il faut, en effet, commencer par employer un sel neutre de zinc pour précipiter le soufre du sulfure alcalin. Le lavage du précipité exige, comme nous l'avons vu, des précautions spéciales, et oblige à employer une énorme quantité d'eau ; il est difficile d'éviter l'oxydation des sulfites pendant les lavages. De plus, on doit déterminer les proportions des acides sulfureux et

hyposulfureux dans une liqueur extrêmement étendue ; le dosage du soufre total se fait avec la même facilité que dans une dissolution un peu concentrée ; mais, pour la décomposition par l'acide chlorhydrique, il faut employer un ballon de grandes dimensions, ce qui donne une certaine importance à la cause d'erreur que nous avons signalée, l'oxydation partielle de l'acide sulfureux par l'air contenu dans le ballon au commencement de l'opération. On ne peut donc pas calculer avec autant de certitude les deux acides sulfureux et hyposulfureux.

ACIDE HYPOSULFURIQUE. S^2O^5 .

La composition de l'acide hyposulfurique est la suivante :

Soufre.....	44,52
Oxygène.....	55,48
	<hr/>
	100,00

L'acide hyposulfurique n'est un peu stable qu'en présence de l'eau et des bases. En dissolution dans l'eau, il se décompose à une température inférieure à 100 degrés ou même à la température ordinaire, sous l'influence des corps très-avides d'eau, par exemple par l'acide sulfurique monohydraté, employé en excès suffisant. Au contact de l'air, l'acide en dissolution n'attire pas l'oxygène ; il ne paraît exercer aucune action réductrice analogue à celle de l'acide sulfureux.

Les hyposulfates neutres sont représentés par la formule $S^2O^5 + RO$. Ils sont tous solubles dans l'eau, et tous sont assez facilement décomposables par la chaleur, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfates. Les hyposulfates de baryte, de chaux, etc., éprouvent cette décomposition à une température inférieure à 100 degrés.

Les dissolutions des hyposulfates neutres ne s'altèrent pas au contact de l'air ; elles sont généralement bien moins sensibles aux actions des réactifs oxydants que celles des sulfites. L'acide hyposulfurique se transforme cependant très-rapidement en acide sulfurique sous l'influence d'un alcali en excès et du chlore ; ce sont là les agents d'oxydation qu'il faut employer dans les dosages, quand on a besoin d'obtenir la transformation complète en acide sulfurique.

CARACTÈRES PRINCIPAUX. — L'acide hyposulfurique est, à la température ordinaire, un acide assez énergique; il décompose avec une vive effervescence les carbonates, les sulfites, les hyposulfites. Il est probablement séparé des bases par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique étendus, mais on ne peut reconnaître à aucun caractère évident si la décomposition des hyposulfates par ces deux acides est complète. Cependant, lorsque les bases combinées avec l'acide hyposulfurique forment des composés insolubles avec les acides chlorhydrique et sulfurique, ces acides déplacent complètement l'acide hyposulfurique; mais dans ce cas l'insolubilité des chlorures ou des sulfates peut être la cause dominante de la décomposition complète.

L'acide sulfurique concentré décompose très-rapidement les hyposulfates, quand il est employé en excès suffisant pour se combiner avec la plus grande partie de l'eau de la dissolution; l'acide hyposulfurique est lui-même décomposé, il se produit une effervescence plus ou moins vive d'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique concentré donne aussi le même dégagement d'acide sulfureux, mais seulement quand on fait chauffer la liqueur; l'acide sulfureux provient dans ce cas de la décomposition de l'acide hyposulfurique par la chaleur; l'acide sulfurique, second produit de la décomposition, reste dans la dissolution, ou se précipite à l'état de sulfate insoluble lorsque la base de l'hyposulfate est la baryte ou la strontiane.

CARACTÈRE DISTINCTIF. — Ces réactions des acides sulfurique et chlorhydrique, étendus et à froid, concentrés ou à l'aide de la chaleur, forment le caractère distinctif des hyposulfates; pas de décomposition apparente par les acides étendus quand on opère à la température ordinaire; dégagement d'acide sulfureux, sans dépôt de soufre, quand on fait agir l'acide sulfurique concentré¹ en excès, ou l'acide chlorhydrique concentré en faisant chauffer; avec ce dernier acide on peut constater, en outre, que la liqueur acide précipite par le chlorure de baryum.

¹ Quand on emploie l'acide sulfurique, il est inutile de faire chauffer; la température de la liqueur s'élève toujours bien suffisamment pour déterminer la décomposition de l'acide hyposulfurique, quand bien même l'acide sulfurique ne serait pas en excès assez grand pour absorber la totalité de l'eau.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOSULFURIQUE. — Le dosage de l'acide hyposulfurique ne présente en général aucune difficulté, parce que l'on n'a le plus ordinairement à l'effectuer que dans des dissolutions qui ne renferment pas d'autre acide : il arrive très-rarement qu'on ait à examiner une liqueur contenant avec un hyposulfate un sulfite ou un sulfate.

Considérons d'abord le cas le plus général, une dissolution d'acide hyposulfurique ou d'un hyposulfate. Pour doser l'acide hyposulfurique, on le transforme en acide sulfurique par l'action oxydante du chlore en présence de la potasse en excès ; on précipite ensuite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; 100 de sulfate de baryte répondent à 30,93 d'acide hyposulfurique : toutes les opérations ayant été déjà décrites, il est inutile d'insister davantage sur ce sujet.

Le dosage présente un peu plus de difficultés quand la dissolution renferme en même temps un sulfite ; on arrive à la détermination des deux acides en deux expériences :

Dans la première on dose le soufre total, en transformant les deux acides en acide sulfurique par le chlore en présence de la potasse en excès. Dans la seconde on décompose le sulfite et l'hyposulfate par l'acide chlorhydrique concentré, et on dose l'acide sulfurique qui reste dans la dissolution. Les deux poids de sulfate de baryte donnent les éléments nécessaires pour calculer les proportions de l'acide sulfureux et de l'acide hyposulfurique.

En désignant par p et p' les poids de sulfate de baryte donnés par la première et par la seconde expériences, $2 \times 13,78$. p' représente le poids du soufre de l'acide hyposulfurique, et $13,78.p - 2 \times 13,78$. p' le soufre de l'acide sulfureux. Les proportions cherchées des deux acides sont donc :

$$\text{Pour l'acide sulfureux} \dots\dots\dots 13,78 (p - 2p') \left(1 + 2\frac{0}{5}\right).$$

$$\text{Pour l'acide hyposulfurique} \dots\dots\dots 13,78 \times 2p' \left(1 + \frac{0}{2} \frac{5}{5}\right).$$

Il serait d'ailleurs possible d'effectuer la séparation réelle des deux acides en profitant de l'insolubilité du sulfite de baryte dans une liqueur neutre ; mais en opérant ainsi on n'aurait pas une exactitude beaucoup plus grande dans les résultats.

ACIDE SULFURIQUE. SO^3 .

L'acide sulfurique est obtenu anhydre et hydraté ; on admet même plusieurs hydrates différents ; le plus important est celui qui contient un équivalent d'eau pour un équivalent d'acide : il peut être distillé sans altération ; il est remarquable par sa grande affinité pour l'eau et par son énergie comme acide.

L'acide anhydre contient :

Soufre.	40,08
Oxygène.....	59,92
	<hr/>
	100,00

L'acide monohydraté renferme :

Acide anhydre.....	81,65
Eau.	18,35
	<hr/>
	100,00

On n'emploie jamais dans les analyses l'acide sulfurique anhydre, mais on se sert fréquemment, comme réactif, de l'acide sulfurique hydraté, plus ou moins concentré ; celui que livrent les fabriques n'est pas ordinairement très-pur, et il contient presque toujours plus d'eau que ne l'indique la formule $\text{SO}^3 + \text{HO}$: il en est de même de l'acide sulfurique qui est vendu comme *pur* et *distillé* par les fabricants de produits chimiques.

PURIFICATION. — L'acide sulfurique peu concentré contient de l'acide azotique, ou de l'acide sulfureux, quelquefois même de l'acide fluorhydrique ; ces corps sont aisément expulsés par la chaleur, et ils ne se trouvent pas ordinairement dans l'acide sulfurique concentré. Ce dernier contient presque toujours un peu de sulfate de plomb, il renferme souvent de l'arsenic quand on s'est servi de pyrites de fer pour la production de l'acide sulfureux.

On peut employer dans un certain nombre d'opérations l'acide qui renferme du sulfate de plomb, et même celui qui contient de l'arsenic ; mais dans bien des cas il est essentiel que l'acide ne contienne aucun de ces deux corps ; enfin il est quelquefois nécessaire d'avoir l'acide parfaitement pur et rigoureusement monohydraté.

Nous allons indiquer de quelle manière il faut procéder à la purification de l'acide du commerce, et à la préparation de l'acide à un seul équivalent d'eau.

Pour reconnaître la présence du plomb et celle de l'arsenic dans l'acide sulfurique, il faut : l'étendre d'abord d'une très-grande quantité d'eau ; saturer par l'ammoniaque la majeure partie de l'acide ; faire arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; boucher la fiole, et laisser en repos pendant plusieurs jours. Le plomb est précipité en totalité à l'état de sulfure noir ; l'arsenic est précipité, au moins en grande partie, à l'état de sulfure jaune ; la liqueur acide devient toujours un peu *louche*, par suite de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré, et laisse déposer un peu de soufre.

En examinant le dépôt, on reconnaît aisément à sa couleur s'il contient du sulfure de plomb ; mais il est beaucoup plus difficile de distinguer le sulfure d'arsenic, à moins qu'il ne soit en quantité un peu notable. Quand on est dans l'incertitude sur la présence de l'arsenic, il faut essayer l'acide proposé dans l'appareil de Marsh (voir le chapitre de l'arsenic), avec du zinc dont la pureté a été préalablement constatée : la formation des taches arsenicales sur la porcelaine est un signe certain de la présence de l'arsenic dans l'acide. Lorsqu'on ne parvient pas à produire ces taches, on peut conclure que l'acide proposé est exempt d'arsenic. Après avoir reconnu par ces essais qualitatifs quels sont les corps étrangers contenus dans l'acide sulfurique, on peut procéder à sa purification.

On sépare aisément le sulfate de plomb par une distillation lente dans une cornue de platine, et, quand cela est nécessaire, on conduit l'opération de manière à obtenir en même temps l'élimination de l'eau en excès. A cet effet on chauffe progressivement la cornue jusqu'au point où les vapeurs d'acide sulfurique commencent à se montrer abondantes ; dans cette première partie de l'opération, l'eau, en se vaporisant, entraîne non-seulement l'acide sulfureux ou l'acide azotique, mais encore l'acide fluorhydrique. On ne cherche à condenser les vapeurs acides que lorsqu'un tiers environ de l'acide a été distillé ; il ne reste plus alors dans la cornue que de l'acide monohydraté et le sulfate de plomb. On continue à chauffer et on recueille les vapeurs dans un vase refroidi extérieurement, et dans lequel l'air ne peut avoir

qu'un difficile accès. On arrête l'opération un peu avant que la totalité de l'acide ait été distillée, c'est-à-dire quand on voit les vapeurs blanches devenir beaucoup moins intenses, bien que la cornue soit chauffée presque au rouge sombre.

L'acide condensé ne contient pas de sulfate de plomb, et il répond, à très-peu près, à la formule $\text{SO}^3 + \text{H}_2\text{O}$. Quand on n'a pas besoin de ce degré de concentration, il faut condenser les vapeurs acides dès qu'elles commencent à être un peu abondantes. On obtient alors de l'acide qui renferme une proportion d'eau plus grande, intermédiaire entre celles que représentent les formules $\text{SO}^3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

La distillation n'enlève pas l'arsenic à l'acide sulfurique ; par conséquent ce procédé de purification ne peut convenir qu'aux acides qui n'en contiennent pas. La séparation de l'arsenic exige des opérations bien plus compliquées, à peu près impraticables quand il s'agit de purifier une quantité un peu considérable d'acide sulfurique. Il faut étendre l'acide de beaucoup d'eau, y faire arriver de l'hydrogène sulfuré, et laisser en repos dans des vases fermés, pendant huit ou dix jours. L'arsenic est précipité à l'état de sulfure ; on le sépare par décantation. L'acide décanté tient en dissolution l'excès d'hydrogène sulfuré ; on expulse le gaz par la chaleur : on laisse ensuite en repos pendant quelques heures, afin de laisser déposer le soufre, que l'acide tient en suspension, et qui provient de la décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène de l'air, ou même par l'action de l'acide sulfurique lorsque cet acide n'a pas été suffisamment étendu.

Il faut ensuite concentrer l'acide en le chauffant dans de grandes capsules de platine, et en élevant progressivement la température jusqu'au point où les premières vapeurs blanches de l'acide commencent à paraître : si on a besoin d'acide monohydraté, on fait passer l'acide dans une cornue de platine, et on le distille en fractionnant les produits.

Ces opérations sont tellement longues qu'on ne cherche pas ordinairement à enlever l'arsenic, on ne purifie, comme nous l'avons dit, que les acides qui en sont exempts.

CARACTÈRES DES SULFATES. — L'acide sulfurique forme avec les bases plusieurs séries de sels, neutres, basiques et acides ; les

sels neutres sont représentés par la formule $\text{SO}^3 + \text{RO}$; les sels basiques ont une composition variable; plusieurs se rapportent à la formule $\text{SO}^3 + 3\text{RO}$; les sels acides qui peuvent être considérés comme bien définis sont presque tous des bisulfates, ils contiennent pour deux équivalents d'acide un équivalent de base et un équivalent d'eau combinée.

Sulfates neutres. — Les sulfates des bases énergiques résistent très-bien à l'action de la chaleur; ainsi les sulfates de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux, ne sont pas décomposés quand on les chauffe au rouge vif: le sulfate de plomb ne commence à perdre de l'acide sulfurique que bien au-dessus du rouge sombre: les sulfates de zinc, de nickel, de cobalt, de cuivre peuvent être maintenus pendant plusieurs heures au rouge sombre sans éprouver de décomposition. Les sulfates des protoxydes de fer et de manganèse se comportent différemment suivant qu'on les calcine au contact, ou à l'abri du contact de l'air; leur décomposition est plus facile à l'air, en raison de la peroxydation des deux protoxydes: le sulfate de peroxyde de fer commence à perdre de l'acide sulfurique au-dessous du rouge sombre, mais il faut, pour expulser entièrement l'acide sulfurique et pour obtenir du peroxyde de fer pur, chauffer pendant très-longtemps au rouge vif; le sulfate d'alumine se comporte à peu près comme le sel de peroxyde de fer.

Les sulfates neutres sont généralement solubles dans l'eau, et plusieurs d'entre eux sont peu solubles dans l'acide sulfurique concentré; ainsi les deux sulfates de fer sont précipités par l'acide sulfurique de leur dissolution dans l'eau, les précipités sont blancs. Les seuls sulfates insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu sont ceux de baryte et de strontiane; tous les deux, et surtout celui de strontiane, sont un peu solubles dans l'acide azotique étendu et dans l'acide sulfurique. Les sulfates de chaux et de plomb sont très-peu solubles dans l'eau, ils sont plus solubles dans les liqueurs acides, et très-notablement solubles dans un certain nombre de sels neutres, principalement dans les chlorures alcalins; ces deux sulfates ne se dissolvent dans l'eau qu'en très-petite quantité, et avec une grande lenteur, quand ils ont été chauffés pendant longtemps au rouge sombre; cependant on ne doit dans aucun cas les considérer comme étant nettement insolubles dans l'eau.

Les sulfates insolubles, ou peu solubles, sont complètement décomposés lorsqu'on les fait chauffer à une température voisine de 100 degrés en présence d'une dissolution un peu concentrée de carbonate alcalin, il se produit un carbonate insoluble et du sulfate alcalin.

La double décomposition est complète en moins de douze heures, quand on fait agir de neuf à dix parties de carbonate de potasse ou de soude sur une partie de sulfate insoluble; elle peut même se produire à une température beaucoup plus basse, mais alors elle se fait bien plus lentement. La double décomposition a lieu également par voie sèche, par fusion des sulfates avec un excès de carbonate alcalin; en reprenant par l'eau on dissout la totalité de l'acide sulfurique, à l'état de sulfate alcalin; dans le traitement par l'eau il se reproduit une certaine quantité du sulfate insoluble, toutes les fois que le carbonate alcalin n'est pas en grand excès, de neuf à dix parties de carbonate pour une partie du sulfate insoluble.

Sous-sulfates et sulfates acides. — Les sous-sulfates sont presque tous peu solubles, ou même tout à fait insolubles dans l'eau; ils se dissolvent presque tous, avec plus ou moins de facilité, dans l'acide chlorhydrique: cependant, le sous-sulfate d'étain, lorsqu'il a été chauffé un peu fortement, est inattaquable par cet acide.

Les sulfates acides alcalins sont ceux qui se présentent le plus souvent dans les analyses; ils résistent assez bien au rouge sombre, mais quand on les chauffe un peu plus fortement, ils laissent échapper une partie de leur acide; on ne parvient cependant à les transformer en sulfates neutres qu'en les maintenant pendant plusieurs heures au rouge très-vif.

Le bisulfate d'ammoniaque lui-même ne perd une partie de son acide sulfurique qu'au rouge sombre, mais au rouge vif la décomposition est complète, le sulfate neutre lui-même ne résistant pas à cette température.

CARACTÈRE DISTINCTIF. — Il est toujours facile de constater la présence de l'acide sulfurique dans une dissolution, ou dans une matière solide insoluble dans l'eau et dans les acides.

Quand il s'agit d'une dissolution, on l'acidifie par l'acide chlorhydrique et on y verse un peu de chlorure de barium; la pré-

sence de l'acide sulfurique est indiquée par la production d'un précipité blanc, très-lourd, et cependant restant en partie en suspension dans la liqueur, se rassemblant avec lenteur à froid, et plus rapidement à la température de l'ébullition.

Il faut éviter avec grand soin d'opérer dans des liqueurs concentrées, surtout quand elles contiennent de l'acide azotique, et d'employer un excès d'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de barium et l'azotate de baryte sont peu solubles dans des liqueurs très-acides et concentrées; il pourrait se former un précipité blanc en l'absence de l'acide sulfurique. Du reste, le chlorure et l'azotate ont un aspect bien différent de celui du sulfate : ils sont en petits grains cristallins, qui se déposent immédiatement au fond du vase; on peut les reconnaître très-facilement quand on examine avec attention le dépôt formé. Le chlorure de barium, ainsi précipité par l'excès d'acide chlorhydrique, se dissout presque immédiatement quand on étend d'eau la liqueur concentrée : l'azotate se dissout plus lentement.

Quand la matière proposée est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, il faut, pour reconnaître la présence d'un sulfate, lui faire subir une transformation : la matière porphyrisée est mise en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur, et chauffée pendant douze heures à une température voisine de 100 degrés. Par ce moyen on décompose le sulfate insoluble, et on fait passer l'acide sulfurique à l'état de sulfate de soude. On filtre, et dans la liqueur, acidifiée par l'acide chlorhydrique, on constate la présence de l'acide sulfurique par le chlorure de barium.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE. — On a très-fréquemment à doser l'acide sulfurique dans des matières très-diverses; quelquefois le dosage est simple et facile, d'autres fois au contraire il exige une série d'opérations délicates. Nous ne pouvons pas considérer maintenant tous les cas qui peuvent se présenter, nous chercherons seulement à montrer par quelques exemples quelle est la marche à suivre, et quelles sont les précautions les plus importantes à prendre, pour effectuer le dosage avec exactitude.

On précipite généralement l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, qui contient 34,38 pour 100 d'acide sulfurique.

Acide sulfurique libre. — Considérons d'abord le cas le plus simple ; supposons qu'on ait besoin de déterminer les proportions d'eau et d'acide réel contenues dans une liqueur qui ne renferme aucun autre corps. On peut suivre deux procédés différents : évaluer l'acide contenu dans un volume ou dans un poids déterminé du liquide proposé, par la méthode générale de la détermination de l'eau dans les acides (chap. II) ; peser l'acide précipité à l'état de sulfate de baryte. L'eau est toujours déterminée par différence.

L'acide est placé dans une capsule de porcelaine, tarée ou pesée d'avance, avec un petit excès de litharge fondue et pulvérisée ; la capsule est chauffée doucement pendant plusieurs heures, et les matières contenues doivent être très-fréquemment agitées ; ces précautions sont nécessaires pour obtenir la combinaison de tout l'acide avec l'oxyde de plomb, combinaison très-lente en raison du peu de solubilité du sulfate de plomb. Quand on est certain d'avoir atteint ce résultat, on chauffe progressivement, de manière à volatiliser l'eau ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, on fait fondre les matières contenues dans la capsule.

Premier
procédé.

On laisse refroidir et on pèse : du poids obtenu on retranche la tare de la capsule et la quantité de l'oxyde de plomb employé ; la différence est l'acide sulfurique.

Ce procédé est très-simple, mais on peut lui reprocher de faire porter sur l'acide les erreurs des pesées, et pour ce motif on préfère doser l'acide à l'état de sulfate de baryte.

On introduit dans une grande fiole un volume ou un poids déterminé de l'acide proposé ; il est inutile et incommode d'opérer sur une quantité trop grande, le dosage est très-exact pour 1 ou 2 grammes d'acide réel. On étend de beaucoup d'eau, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et on verse une dissolution de chlorure de barium tant qu'il paraît se former un précipité. En évitant un excès de réactif, on a l'avantage d'obtenir du sulfate de baryte à très-peu près pur, et très-facile à laver. Il ne faut pas cependant le filtrer tout de suite, parce qu'il est très-divisé et qu'il passerait à travers les pores du papier ; il est indispensable de chauffer longtemps la fiole à une température voisine de 100 degrés, et d'attendre que le précipité soit parfaitement rassemblé. On peut alors le faire passer sur un filtre et le laver à l'eau bouillante ; on le fait ensuite sécher, on détache le précipité du filtre ;

Second
procédé.

on brûle le papier à part; on calcine le sulfate de baryte avec les cendres du filtre, et on pèse après refroidissement¹.

Sulfates en dissolution. — Pour doser l'acide sulfurique dans une dissolution contenant des sels divers, on opère comme nous l'avons indiqué plusieurs fois. On acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on étend de beaucoup d'eau et on précipite par le chlorure de barium. Le précipité est lavé par décantation, reçu sur un filtre, et séché à 100 degrés; il faut, en outre, le pulvériser et le laver de nouveau à l'eau bouillante quand il a été obtenu dans une liqueur très-chargée de sels alcalins.

Il est ensuite purifié, dans les cas où il est nécessaire d'avoir un dosage très-exact, par calcination modérée, et par digestion un peu prolongée dans une liqueur contenant un peu d'acide chlorhydrique et de chlorure de barium. Il est enfin lavé de nouveau, séché, calciné et pesé.

Il est utile, dans quelques cas spéciaux, de ne pas introduire d'acide chlorhydrique dans la dissolution proposée; il faut alors employer l'acide azotique et l'azotate de baryte, ou même l'acide acétique et l'acétate de baryte, au lieu de l'acide chlorhydrique et du chlorure de barium.

Quand on se sert d'acide azotique, on doit avoir soin d'opérer dans des liqueurs encore plus étendues que lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique, et d'éviter tout excès inutile d'acide azotique. Le but de ces précautions est de ne pas avoir une quantité notable d'azotate de baryte avec le sulfate, et surtout de diminuer autant que possible la solubilité du sulfate de baryte dans l'acide azotique et dans les azotates. Il faut de plus calciner fortement le précipité de sulfate après l'avoir purifié; si on observe une agglomération du précipité calciné, on peut en conclure qu'il renfermait encore de l'azotate, et par là on est averti de la nécessité de le traiter par l'acide chlorhydrique, de le laver, et de le calciner de nouveau, avant de le peser.

Quand on est forcé d'employer l'acide acétique et l'acétate de baryte, on se trouve en présence d'une difficulté très-grande : le

¹ Quand on désire avoir un dosage très-exact, il faut tenir compte des cendres du filtre et retrancher leur poids de celui du sulfate de baryte calciné. La même observation s'applique à tous les dosages analogues, c'est-à-dire à tous ceux dans lesquels un précipité ayant été recueilli sur un filtre, ce dernier est brûlé à part et le précipité calciné avec les cendres du papier : il faut retrancher du poids obtenu le poids des cendres que laisse un filtre de dimensions égales à celles du filtre employé.

sulfate de baryte se rassemble avec lenteur, et passe à travers les pores du papier, même après avoir été chauffé pendant très-longtemps. Il faut quelquefois filtrer successivement trois et quatre fois avant d'obtenir une liqueur claire : le sulfate ne peut pas être lavé facilement avant d'avoir été séché à 100 degrés. Sa purification doit être faite en deux fois; d'abord, on traite par l'acide acétique étendu et par l'acétate de baryte le précipité calciné à une température modérée; la liqueur acétique renferme presque toujours une proportion appréciable de toutes les bases qui se trouvent dans la dissolution proposée, on doit la réunir à la première liqueur filtrée. Il faut, en outre, une seconde calcination à température modérée, et un traitement par l'acide chlorhydrique étendu et par le chlorure de barium, pour obtenir du sulfate de baryte qui soit tout à fait pur, et dont le poids puisse servir au dosage de l'acide sulfurique.

Sulfates insolubles. — Quand la matière proposée, contenant des sulfates, est insoluble ou seulement très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, il faut procéder au dosage de l'acide sulfurique en suivant la marche indiquée précédemment pour l'analyse qualitative.

On traite par ébullition prolongée avec un excès de carbonate alcalin un poids déterminé de la matière porphyrisée; l'acide sulfurique des sulfates se trouve en totalité dans la liqueur alcaline; on filtre, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le précipité est lavé, séché, purifié, calciné et pesé, avec les précautions précédemment indiquées.

Sulfates et sulfures. — On a quelquefois à examiner des minerais sulfurés partiellement altérés par les agents atmosphériques, des minerais ou des mattes qui ont été soumis au grillage; ces matières contiennent à la fois des sulfures et des sulfates dont il est utile de déterminer la proportion : on y arrive ordinairement par la méthode suivante¹ :

¹ La présence des sulfures se reconnaît ordinairement à l'examen de l'échantillon, soit à la vue simple, soit à l'aide d'une loupe. On la constate, du reste, très-aisément par des caractères chimiques : en traitant par l'acide chlorhydrique, on obtient un dégagement d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur un papier imprégné d'acétate de plomb; ou bien, quand les sulfures ne sont pas facilement attaquables par l'acide chlorhydrique, on met la matière en suspension dans l'eau, et on verse dans la liqueur quelques gouttes d'acide azotique; l'acide, ainsi étendu, dissout les métaux et sé-

1° Dans une première expérience on traite la matière proposée par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les sulfates métalliques et attaque les sulfures, partiellement ou en totalité, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'attaque des sulfures par l'acide chlorhydrique ne produit pas d'acide sulfurique, par conséquent la liqueur acide filtrée contient tout l'acide sulfurique des sulfates métalliques, mais elle ne renferme pas de soufre provenant des sulfures. Dans cette liqueur on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires; son poids sert à calculer l'acide sulfurique des sulfates.

Il est bon d'observer que, si les minerais contiennent du sulfate de baryte, ce composé ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique; quand il est utile de déterminer sa proportion, il faut: traiter par l'acide azotique étendu la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, afin de se débarrasser des sulfures non attaqués; calciner doucement pour volatiliser le soufre séparé par l'action de l'acide azotique; enfin décomposer le sulfate de baryte par ébullition avec le carbonate de soude, et dans la liqueur précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le poids du sulfate de baryte ainsi obtenu est précisément le poids cherché du sulfate de baryte, qui existe dans le résidu de l'attaque des minerais par l'acide chlorhydrique.

Quand le minerai proposé contient de la chaux ou du sulfate de chaux, il est essentiel de prolonger l'attaque par l'acide chlorhydrique, ainsi que les lavages de la partie insoluble, assez longtemps pour qu'on puisse être certain de dissoudre la totalité du sulfate de chaux. L'acide sulfurique combiné avec la chaux est alors confondu dans le dosage avec celui qui est combiné avec les oxydes métalliques, et il n'est pas toujours facile de déterminer la proportion du sulfate de chaux.

2° Dans une seconde expérience on dose le soufre total, en opérant comme nous l'avons indiqué dans le second paragraphe; ordinairement on attaque le minerai par l'eau régale bouillante, en cherchant à faire passer à l'état d'acide sulfurique la totalité du soufre des sulfures; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium et on pèse le sulfate de baryte. En comparant

paré à l'état libre le soufre des sulfures; on voit les pellicules de soufre nager à la surface ou dans le sein du liquide.

les nombres obtenus dans les deux expériences, on calcule aisément la proportion du soufre des sulfures.

On n'a que très-rarement à examiner des dissolutions renfermant avec l'acide sulfurique les autres acides du soufre ; cependant il peut être utile dans quelques cas spéciaux, par exemple dans la préparation des hyposulfites et dans celle des hyposulfates, de se rendre compte de l'action du soufre sur les sulfites alcalins, ou de celle de l'acide sulfureux sur l'oxyde de manganèse, et pour cela de déterminer dans quelle proportion les acides divers du soufre existent à un moment donné dans une dissolution. Nous allons encore considérer ces deux cas.

Hyposulfites. — Sulfites. — Sulfates alcalins. — On constate la présence des trois acides par les caractères suivants : la présence de l'acide hyposulfureux et celle de l'acide sulfurique, par le dépôt de soufre que produit l'acide chlorhydrique, et par le précipité blanc que donne le chlorure de barium dans la liqueur acide ; celle de l'acide sulfureux, par l'effervescence qui se manifeste quand on traite par l'acide chlorhydrique le précipité donné par le chlorure de calcium dans la dissolution neutre.

La détermination des trois acides exige trois expériences :

1° On traite par l'acide chlorhydrique un volume déterminé, v , de la dissolution ; on chauffe de manière à expulser rapidement l'acide sulfureux ; on filtre quand le soufre provenant de la décomposition de l'hyposulfite est rassemblé ; et dans la liqueur acide on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le poids du sulfate de baryte, p , permet de calculer la proportion d'acide sulfurique que renferme la dissolution.

2° On dose le soufre contenu dans les trois acides, en traitant un égal volume, v , de la dissolution par la potasse et par le chlore, acidifiant par l'acide chlorhydrique et précipitant par le chlorure de barium : soit P le poids du sulfate de baryte obtenu, $13,78 P$ est le poids du soufre que contiennent les trois acides. On déduit de ces deux expériences que les deux acides sulfureux et hyposulfureux renferment un poids de soufre égal à : $13,78 (P - p)$: désignons ce poids par s .

3° On traite encore un égal volume, v , de la dissolution par l'acide chlorhydrique, et on recueille dans une liqueur alcaline l'acide sulfureux qui est mis en liberté, et qui provient de la décomposition du sulfite et de l'hyposulfite : l'acide sulfureux re-

cueilli est ensuite transformé, à l'aide du chlore, en acide sulfurique, et cet acide est précipité par le chlorure de baryum.

Le poids du sulfate de baryte obtenu sert à calculer la quantité p' d'acide sulfureux que l'acide chlorhydrique a mise en liberté. Avec ces deux poids s , p' , on a les éléments nécessaires pour calculer des proportions d'acide sulfureux et d'acide hyposulfureux, comme cela a été indiqué précédemment à l'article de l'acide sulfureux.

Il n'y a aucune nécessité à employer dans ces trois expériences des volumes égaux de la dissolution proposée; seulement, quand on opère sur des volumes inégaux, il faut, avant de faire les calculs, rapporter les résultats de chaque expérience à l'unité de volume.

Sulfites. — Hyposulfates. — Sulfates. — Considérons comme dernier exemple la dissolution qu'on obtient en faisant passer pendant longtemps de l'acide sulfureux sur du manganèse du commerce, pulvérisé et mis en suspension dans de l'eau. Nous supposons que le manganèse employé contient un peu de carbonates de chaux et de magnésie, et que l'excès d'acide sulfurique a été chassé par une douce chaleur.

La dissolution contient, ou peut contenir, une petite quantité d'acide sulfureux libre ou même de sulfites; elle renferme certainement des sulfates et des hyposulfates. On constate la présence des sulfites en traitant la dissolution par l'acide chlorhydrique étendu, en chauffant à une température assez basse pour que l'acide hyposulfurique ne soit pas décomposé: on reconnaît aisément l'acide sulfureux à son odeur.

Il faut encore trois expériences pour déterminer les proportions des trois acides.

1° On traite un certain volume, v , de la dissolution par l'acide chlorhydrique étendu, on chauffe assez doucement pour ne pas décomposer l'acide hyposulfurique, et assez longtemps pour expulser tout l'acide sulfureux des sulfites: on recueille cet acide dans une liqueur alcaline; on le fait passer au moyen du chlore à l'état d'acide sulfurique, et on précipite ce dernier par le chlorure de baryum. Le poids p du sulfate de baryte sert à calculer la proportion d'acide sulfureux contenue dans le volume v .

2° A un volume égal de la dissolution on ajoute de la potasse pure, on fait passer du chlore; par là on transforme en acide sulfurique les deux acides sulfureux et hyposulfurique; on acidifie

par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. Soit P le poids du sulfate de baryte obtenu. $13,78 P$ est le poids total du soufre que contiennent les trois acides, et par conséquent $13,78 (P - p)$ est le poids du soufre contenu dans les acides sulfurique et hyposulfurique.

3° On acidifie un autre volume, v , de la dissolution par l'acide chlorhydrique, et on précipite par le chlorure de baryum, en ayant soin de ne pas faire chauffer : on laisse le sulfate de baryte se rassembler, ce qui exige un temps assez long. On le lave par décantation et en dernier lieu sur un filtre. Le poids p' du sulfate de baryte permet de calculer la proportion de l'acide sulfurique contenu dans le volume v . Comme il renferme $13,78 p'$ de soufre, on en conclut que l'acide hyposulfurique contient $13,78 (P - p - p')$ de soufre, et par conséquent que le volume v de la dissolution renferme $13,78 (P - p - p') (1 + \frac{5}{2} \frac{O}{S})$ d'acide hyposulfurique.

Cette méthode donne des résultats à peu près exacts ; cependant nous devons signaler une cause d'erreur qui peut prendre une certaine importance quand on n'opère pas avec les plus grands soins. Il est difficile, dans la première expérience, d'expulser par l'acide chlorhydrique et par une douce chaleur la totalité de l'acide sulfureux, sans décomposer un peu d'acide hyposulfurique : dans les deux cas l'erreur porte sur l'acide hyposulfurique, c'est-à-dire sur l'acide qu'on a le plus d'intérêt à doser exactement.

§ 5. — Combinaisons du soufre avec l'hydrogène.

Le soufre forme avec l'hydrogène deux combinaisons, un protosulfure et un bisulfure ; la seconde ne se rencontre jamais dans les opérations analytiques, la première au contraire est un réactif très-fréquemment employé ; c'est la seule dont nous nous occupons.

La composition de l'hydrogène sulfuré est représentée par la formule HS ; il contient :

Soufre.....	94,13
Hydrogène.....	5,87
	100,00

On l'emploie à l'état gazeux, par voie sèche et par voie humide, et à l'état de dissolution dans l'eau ; il est souvent très-important de l'obtenir parfaitement pur.

PRÉPARATION. — On prépare l'hydrogène sulfuré en décomposant par un acide non oxydant, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, un sulfure facilement attaquable ; on cherche de plus à employer les sulfures qu'on peut se procurer à des prix modérés. Les sulfures dont on se sert le plus ordinairement sont ceux d'antimoine, de fer, de barium ou de calcium.

Sulfure d'antimoine. — Le sulfure d'antimoine naturel, ou le même sulfure débarrassé de ses gangues par fusion, doit être employé en morceaux ; on le traite toujours par l'acide chlorhydrique concentré. L'action de l'acide commence à la température ordinaire, mais elle n'est un peu vive que quand on fait chauffer : le dégagement de gaz est très-irrégulier ; il faut, pour lui conserver pendant quelques heures une rapidité un peu grande, ajouter de l'acide chlorhydrique à de fréquents intervalles, et faire chauffer de plus en plus.

Le gaz hydrogène sulfuré ainsi obtenu est toujours accompagné d'acide chlorhydrique ; il entraîne un peu du liquide contenu dans la fiole, c'est-à-dire du chlorure d'antimoine : on le purifie en le forçant à traverser un flacon laveur de grandes dimensions, renfermant de l'eau. L'eau retient à peu près complètement l'acide chlorhydrique et le sulfure d'antimoine (provenant de la décomposition du chlorure par l'hydrogène sulfuré) ; le gaz qui sort du flacon laveur n'entraîne plus qu'une proportion très-faible d'acide chlorhydrique, mais il est saturé de vapeur d'eau. Quand on emploie l'hydrogène sulfuré dans les opérations de la voie humide, on fait en général agir le gaz sur des dissolutions chlorhydriques ; la présence de l'eau et d'un peu d'acide chlorhydrique dans le gaz qui sort du flacon laveur est absolument sans inconvénients. Au contraire, quand l'hydrogène sulfuré doit servir de réactif sulfurant par voie sèche, il est indispensable d'enlever l'eau et l'acide chlorhydrique au gaz qui sort du flacon laveur, avant de le conduire sur les matières sur lesquelles il doit agir.

La dessiccation du gaz ne peut être faite que par le chlorure de calcium ; on ne peut se servir ni d'acide sulfurique concentré, ni de potasse, car l'acide sulfurique décompose l'hydrogène sul-

furé, et la potasse absorbe le gaz en produisant du sulfure de potassium et de l'eau. Un seul tube à chlorure de calcium ne suffirait pas pour enlever toute l'eau à l'hydrogène sulfuré, il faut employer au moins trois tubes en U, placés les uns à la suite des autres, et multiplier par cette disposition les points de contact du gaz avec le chlorure de calcium. Les fragments de chlorure de calcium desséché étant très-poreux absorbent une partie de l'acide chlorhydrique entraîné par l'hydrogène sulfuré; mais cette action n'est pas assez énergique pour qu'on puisse être certain d'enlever la totalité de l'acide : il est nécessaire de mélanger avec le chlorure de calcium quelques morceaux de sulfure de barium ou de calcium; ce sulfure est décomposé très-facilement par l'acide avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec ces précautions le gaz sortant du dernier tube en U est bien desséché, et en même temps bien complètement privé d'acide chlorhydrique.

Sulfure de fer. — Les pyrites de fer qui se trouvent en abondance dans un grand nombre de localités ne sont pas attaquées par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, mais elles peuvent être employées à la préparation du protosulfure de fer. Ce composé est facilement attaqué par les acides, et produit un dégagement d'hydrogène sulfuré beaucoup plus régulier que celui qu'il est possible d'obtenir avec le sulfure d'antimoine, naturel ou fondu.

Deux procédés ont été proposés pour préparer le protosulfure de fer à l'aide des pyrites : la calcination dans un creuset fermé, et à une température très-élevée, des pyrites seules; la calcination des pyrites mélangées avec une proportion convenable de fer métallique.

La calcination des pyrites seules est faite dans un creuset de terre, ou mieux dans un creuset brasqué : la brasque préserve assez bien le creuset contre l'action corrosive très-énergique du sulfure métallique. On doit chauffer jusqu'au rouge presque blanc, et maintenir cette température aussi longtemps qu'on pense pouvoir le faire sans risquer de voir le creuset se percer. Après le refroidissement on trouve dans le creuset un sulfure de fer fondu, dont la composition se rapproche plus ou moins de celle du protosulfure; on le casse en morceaux de la grosseur d'une noisette et on le conserve dans des flacons bien fermés.

Premier
procédé.

Les pyrites contiennent fréquemment, pour ainsi dire, toujours

un peu de pyrite arsenicale; l'arsenic est presque complètement expulsé par la calcination, il en reste à peine des traces dans le protosulfure.

Second
procédé.

La calcination des pyrites mélangées avec du fer métallique est également faite dans un creuset de terre, brasqué ou non brasqué, et à la température du rouge vif. En mélangeant le fer avec les pyrites on a pour but de faciliter la décomposition du persulfure, et en même temps d'utiliser l'excès de soufre pour produire du protosulfure. Pour que l'action du fer soit énergique, il faut que son mélange avec les pyrites soit très-intime; il faut donc employer le fer à l'état de limaille et les pyrites pulvérisées.

Ce mélange est chauffé pendant au moins une heure au rouge très-vif; après refroidissement, on trouve dans le creuset une matière demi-fondue qui contient avec le protosulfure de fer un peu de fer métallique, même quand on a mis dans le mélange beaucoup moins de métal qu'il n'en aurait fallu pour absorber en entier l'excès de soufre des pyrites.

Dans la calcination, l'arsenic des pyrites arsenicales reste presque en totalité combiné avec le fer, il ne s'en volatilise qu'une petite fraction. Le protosulfure ainsi obtenu est donc moins pur que celui qui serait préparé par la calcination des mêmes pyrites non mélangées avec du fer.

Certains produits métallurgiques, désignés sous le nom général de *mattes*, contiennent une très-forte proportion de protosulfure de fer, et dégagent aussi de l'hydrogène sulfuré quand on les traite par les acides non oxydants. Toutes les mattes qui renferment beaucoup de protosulfure de fer, et qui ne contiennent pas d'arsenic et d'antimoine, conviennent très-bien à la préparation de l'hydrogène sulfuré dans les laboratoires, mais il est assez rare qu'on puisse s'en procurer.

Le protosulfure et les mattes sont traités ordinairement par l'acide sulfurique très-étendu; le dégagement d'hydrogène sulfuré commence immédiatement, et continue pendant plusieurs heures avec régularité: on a seulement besoin d'ajouter de temps en temps un peu d'acide étendu, quand on voit la rapidité du dégagement se ralentir. On fait passer le gaz dans l'eau d'un flacon laveur, et ensuite à travers une série de tubes à chlorure de calcium quand il est nécessaire de faire agir l'hydrogène sulfuré sec. L'eau du flacon laveur retient aisément la petite quantité d'acide

sulfurique et de sulfate de fer, qui sont entraînés par le gaz quand il se dégage avec rapidité : la pureté de l'hydrogène sulfuré obtenu dépend donc exclusivement de celle du sulfure de fer employé. Quand le sulfure contient de l'arsenic ou de l'antimoine, ces deux corps se trouvent principalement à l'état d'arseniure ou d'antimoniure de fer, composés qui donnent naissance, sous l'action de l'acide sulfurique étendu, à de l'hydrogène arsenié et à de l'hydrogène antimonié ; le fer métallique donne lieu à un dégagement d'hydrogène, gaz généralement inerte dans les diverses opérations pour lesquelles l'hydrogène sulfuré est employé. D'après cela, quand on veut avoir le gaz très-pur, on doit se servir de protosulfure de fer préparé par la calcination des pyrites seules, ou de mattes exemptes d'arsenic et d'antimoine, par exemple de celles qui proviennent de la décomposition de la galène presque pure par le fer métallique.

Sulfures de barium et de calcium. — On prépare ces deux sulfures en chauffant dans un creuset fermé les sulfates naturels de baryte ou de chaux, intimement mélangés avec du charbon. Les produits de cette calcination sont en morceaux assez fortement agglomérés, et colorés par du charbon en excès. La décomposition des sulfates est rarement complète, en sorte que les sulfures, qui sont livrés par les fabriques de produits chimiques, contiennent presque toujours des sulfates et du charbon ; mais ces corps n'ont aucune influence sur la pureté de l'hydrogène sulfuré.

Les sulfures de barium et de calcium doivent être traités par l'acide chlorhydrique étendu ; ils produisent un dégagement de gaz qui est d'abord très-rapide, mais qui s'arrête promptement ; il faut très-fréquemment agiter la fiole et verser de nouveau de l'acide ; leur emploi est par suite moins commode que celui du sulfure de fer. Le gaz qui sort de la fiole entraîne un peu des chlorures et d'acide chlorhydrique ; sa purification exige des précautions analogues à celles que nous avons indiquées précédemment en parlant du sulfure d'antimoine.

EMPLOI DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — Les principaux emplois de l'hydrogène sulfuré sont les suivants : la sulfuration des métaux par voie sèche ; la précipitation à l'état de sulfures de métaux contenus dans des dissolutions neutres ou acides ; la préparation de l'hydrosulfate d'ammoniaque. L'hydrogène sulfuré n'est em-

ployé par voie sèche que dans des cas assez rares, et sur lesquels nous ne pouvons présenter de considérations générales : nous nous occuperons seulement de l'hydrogène sulfuré, réactif de la voie humide, et du sulfhydrate d'ammoniaque.

Réactions de l'hydrogène sulfuré. — Dans les analyses quantitatives, l'hydrogène sulfuré est employé pour précipiter *complètement*, à l'état de sulfures, un ou plusieurs des métaux contenus dans une dissolution, en laissant les autres dissous en totalité. Il est souvent difficile d'obtenir une netteté parfaite dans les réactions, et les séparations qu'on cherche à effectuer ne sont exactes que si on sait varier, suivant les métaux, le degré d'acidité des liqueurs et la nature des acides contenus.

Nous aurons soin d'exposer en détail, dans les chapitres consacrés aux métaux, le mode d'action de l'hydrogène sulfuré sur les dissolutions contenant différents acides ; pour le moment nous présenterons seulement quelques généralités relativement aux métaux les plus usuels : le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, l'étain, l'antimoine, le cuivre et le plomb.

On se sert rarement d'hydrogène sulfuré pour précipiter les métaux dans une liqueur acide contenant de l'acide azotique en proportion un peu grande ; presque toujours on opère dans des liqueurs acides qui contiennent seulement l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ; quelquefois on emploie l'hydrogène sulfuré dans des dissolutions neutres de chlorures, de sulfates, d'azotates ou d'acétates. Considérons séparément ces différents cas.

Liqueurs
acides
contenant
de l'eau
régale
ou
de l'acide
azotique.

Quand on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution qui contient de l'acide azotique ou de l'eau régale en excès un peu grand, on voit se former tout de suite, ou seulement au bout d'un certain temps, suivant la température et l'excès d'acide azotique, un volumineux dépôt de soufre ; il provient de la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'acide oxydant. Il faut alors abandonner l'opération, et recommencer l'expérience sur une liqueur contenant assez peu d'acide azotique pour que l'hydrogène sulfuré ne soit pas, ou ne soit que très-lentement, décomposé.

L'hydrogène sulfuré, employé en très-grand excès, précipite alors complètement le cuivre et le plomb, incomplètement l'étain et l'antimoine ; il ne précipite pas le zinc, le nickel, le cobalt, le fer et le manganèse. Le cuivre et le plomb sont donc les seuls

métaux qu'on puisse chercher à séparer à l'état de sulfures dans une dissolution contenant un peu d'acide azotique libre. Les deux sulfures se dissolvent avec la plus grande facilité dans l'acide azotique, même très-étendu; les métaux ne peuvent donc être maintenus précipités qu'à la faveur d'un énorme excès d'hydrogène sulfuré. Quand on a fait passer les sulfures sur un filtre, il faut les laver avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré jusqu'au moment où l'acide, dont ils sont imprégnés, leur a été enlevé en totalité par les lavages. Sans cette précaution, par exemple si on les lave à l'eau pure, les métaux des sulfures sont dissous sur le filtre même par la petite quantité d'acide qui leur est adhérent, et il faut recommencer la filtration ou même la précipitation.

C'est là sans doute une difficulté de détail, qu'il est facile de surmonter avec un peu d'attention dans les lavages; cependant la condition d'effectuer tout le lavage avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré est souvent très-gênante, et il vaut toujours mieux éviter, toutes les fois que cela est possible, la présence de l'acide azotique dans la dissolution de laquelle on veut précipiter les deux métaux.

Dans une dissolution acide, ne contenant que l'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré précipite complètement le cuivre; le précipité peut être lavé rapidement à l'eau pure, mais si le lavage est interrompu avant que le sulfure soit débarrassé de l'acide dont il est imprégné, le sulfure s'altère rapidement au contact de l'air, il se forme une certaine quantité de chlorure de cuivre, qui se dissout quand on reprend le lavage.

Liqueurs
acides
contenant
l'acide
chlorhy-
drique.

Le plomb précipite assez bien par l'hydrogène sulfuré quand la dissolution est froide, très-étendue et peu acide; le précipité reçu sur un filtre n'a pas, au même degré que le sulfure de cuivre, la propriété de s'altérer à l'air; son lavage est très-facile. La précipitation du plomb est au contraire très-difficile dans une dissolution concentrée ou très-acide; de plus, si on fait arriver lentement l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique, chaude et un peu concentrée, le chlorure de plomb cristallise par le refroidissement lent; si on parvient ensuite, en activant le dégagement du gaz et en ajoutant de l'eau, à précipiter à l'état de sulfure le plomb qui est encore dissous, les cristaux de chlorure ne sont pas notablement altérés: le précipité reçu sur un filtre contient du chlorure avec le sulfure. Le chlorure se dissout lentement pen-

dant les lavages, et donne un nouveau précipité de sulfure dans la liqueur encore chargée d'hydrogène sulfuré.

Le véritable moyen de précipiter complètement et sûrement le plomb dans une dissolution chlorhydrique est le suivant : la liqueur acide, chaude, un peu concentrée, est placée dans une très-grande fiole ; on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on étend peu à peu d'eau froide, à mesure que le gaz est en excès plus grand, jusqu'au moment où le plomb précipite pour ainsi dire tout d'un coup à l'état de sulfure noir ; après une digestion prolongée pendant plusieurs heures, en présence de l'hydrogène sulfuré en excès, le précipité peut être filtré et lavé.

L'étain et l'antimoine ne sont pas complètement précipités par l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions fortement acides ; leur précipitation n'est complète que si l'acide chlorhydrique est seulement en très-faible excès ; il faut étendre de beaucoup d'eau avant de faire agir l'hydrogène sulfuré, et empêcher la liqueur de se troubler par l'eau en ajoutant un peu d'acide tartrique, ou bien procéder comme nous venons de l'indiquer pour le plomb. Dans tous les cas les sulfures doivent être lavés sur le filtre avec de l'eau très-peu chargée d'hydrogène sulfuré.

Le zinc est partiellement précipité dans les dissolutions chlorhydriques, à moins que l'acide libre ne soit en très-grand excès, et, même dans ce cas, si la liqueur renferme du cuivre, il y a toujours un peu de sulfure de zinc avec le sulfure de cuivre. Dans les dissolutions très-peu acides, l'hydrogène sulfuré précipite une grande partie, mais jamais la totalité du zinc.

Le cobalt et le nickel se comportent à peu près comme le zinc, ils sont précipités en partie quand les liqueurs ne sont pas très-acides ; cependant leur précipitation est bien moins facile, et il est possible de séparer assez nettement ces deux métaux du cuivre par l'hydrogène sulfuré : quand l'acide chlorhydrique est en excès suffisant, il ne se dépose pas de sulfures de nickel et de cobalt.

Le fer et le manganèse ne sont jamais précipités dans les dissolutions chlorhydriques.

Liqueurs
acides
contenant
de l'acide
acétique.

Dans les dissolutions qui ne contiennent comme acide libre que l'acide acétique, l'hydrogène sulfuré précipite complètement et rapidement le cuivre, le plomb, l'étain, l'antimoine ; les sulfures peuvent être lavés à l'eau pure ; le zinc, le nickel et même le co-

balt sont précipités complètement ou partiellement, suivant le degré d'acidité et de concentration de la liqueur. La précipitation complète du cobalt et du nickel ne peut être obtenue que dans des liqueurs très-étendues et très-peu acides ; celle du zinc a lieu plus facilement.

Le fer est précipité, mais seulement en partie, quelque peu acide que soit la liqueur ; en présence d'un excès d'acide acétique, il se forme encore du sulfure de fer, en proportion variable avec le degré d'acidité de la liqueur et avec l'excès d'hydrogène sulfuré : le précipité se redissout lentement quand, après avoir interrompu le courant de gaz, on laisse pendant quelque temps la fiole non bouchée.

Le manganèse n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré, même dans des dissolutions extrêmement étendues, à peine acides, et même en présence d'autres métaux précipitables.

L'hydrogène sulfuré agit sur les métaux contenus dans des dissolutions neutres à peu près comme dans les circonstances que nous venons d'examiner, car la précipitation des sulfures, quand elle a lieu, met en liberté une quantité correspondante d'acide. Les réactions ne peuvent donc pas être notablement plus nettes que dans les liqueurs acides. Il n'en est pas de même quand on a l'attention de saturer l'acide et l'hydrogène sulfuré par l'ammoniaque, les actions produites sont alors celles du sulfhydrate d'ammoniaque.

Liqueurs
neutres.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. — Le sulfhydrate d'ammoniaque est un des réactifs le plus fréquemment employés ; on doit souvent s'en servir dans des liqueurs ammoniacales, et dans bien des cas un grand excès de réactif est nécessaire pour redissoudre complètement certains sulfures, par exemple ceux d'arsenic, d'antimoine, d'étain, etc.

Préparation du réactif. — On prépare le sulfhydrate d'ammoniaque en saturant l'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré : le contact de l'air ne peut pas être évité complètement pendant la préparation, une partie de l'hydrogène sulfuré est décomposée, et le soufre qui en provient se dissout dans le protosulfure déjà formé, et produit ainsi un sulfure plus sulfuré. C'est à ce dernier composé qu'est due la coloration jaune plus ou moins foncée du réactif. Le sulfhydrate employé dans les analyses est un mélange,

en proportions variables, de persulfure, de protosulfure d'ammonium et de sulfhydrate de sulfure d'ammonium. Il contient en outre les corps étrangers que renferme l'ammoniaque, et ceux que l'hydrogène sulfuré a pu entraîner. Parmi ces corps étrangers nous devons signaler principalement le sulfure de fer, l'acide phosphorique, l'arsenic et l'antimoine : ces deux derniers se trouvent dans le réactif à l'état de sulfosels.

Le sulfhydrate contient du sulfure de fer quand on a préparé l'hydrogène sulfuré avec des mattes, ou avec du protosulfure de fer, et quand on n'a pas eu soin de purifier le gaz à l'aide de plusieurs flacons laveurs¹. Ce sulfure reste longtemps en suspension, et colore le réactif en vert plus ou moins foncé ; il est tellement divisé qu'il passe à travers les pores du papier : on ne peut pas le séparer par filtration. On ne parvient à en débarrasser le sulfhydrate que par un repos prolongé pendant plusieurs semaines ; on décante la liqueur quand le dépôt complet du sulfure de fer est indiqué par la couleur jaune particulière au réactif. Il est bon d'observer que le sulfhydrate contient, après la séparation du sulfure de fer, une certaine quantité d'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammoniaque.

L'acide phosphorique n'existe dans le sulfhydrate que dans le cas où ce réactif a été préparé avec de l'ammoniaque ordinaire : la présence de l'acide phosphorique ne se reconnaît à aucun caractère extérieur, il faut la constater par des opérations assez complexes, et il est de toute impossibilité d'en débarrasser le sulfhydrate.

L'arsenic et l'antimoine, que le sulfhydrate contient quelquefois, proviennent de l'hydrogène sulfuré : leur présence dans le sulfhydrate dépend donc de la nature du sulfure employé pour la préparation du gaz. Le protosulfure de fer et les mattes qui contiennent soit seulement de l'arseniure, soit en même temps de l'arseniure et de l'antimoniure de fer, traités par l'acide sulfurique étendu, dégagent une certaine quantité d'hydrogène arsenié, ou d'hydrogènes arsenié et antimoné, qui passent avec l'hydrogène sulfuré dans l'ammoniaque, et produisent des sulfosels d'arsenic et d'antimoine. Le sulfure d'antimoine traité par l'acide chlorhy-

¹ Le courant d'hydrogène sulfuré conduit dans l'ammoniaque étant presque toujours très-rapide, un seul flacon laveur ne suffit pas pour arrêter le sulfate de fer entraîné par le gaz : ce sulfate, en contact avec le sulfhydrate, donne lieu à du sulfure de fer.

drique produit de l'hydrogène sulfuré qui entraîne seulement du chlorure d'antimoine ; ce chlorure peut être arrêté complètement par l'eau du flacon laveur, dans lequel il est transformé en sulfure : par conséquent, le sulfure d'antimoine peut, avec des précautions convenables, servir à la préparation du sulfhydrate exempt d'antimoine. Les sulfures de barium et de calcium ne contiennent pas ordinairement d'arsenic, et ils produisent de l'hydrogène sulfuré pur ; ce sont, par conséquent, les sulfures qu'il faut employer de préférence pour la préparation du sulfhydrate très-pur. Le protosulfure de fer et les mattes ne peuvent être utilisés par cette préparation quand ils contiennent de l'arsenic ou de l'antimoine.

Il est utile d'observer qu'il n'est pas possible de purifier le sulfhydrate qui contient ces corps étrangers. Il faut s'assurer de la pureté du réactif avant de l'employer, et s'il est impur, on ne doit s'en servir que lorsque les corps qu'il renferme ne peuvent être nuisibles dans les analyses que l'on doit effectuer.

La constatation de la présence de l'acide phosphorique, de l'arsenic et de l'antimoine, exige des opérations longues et délicates ; pour cette raison, on préfère généralement ne pas se servir d'un réactif dont on ne connaît pas la pureté, et on le prépare avec de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré purs dans la liqueur même sur laquelle on veut le faire agir.

Cette préparation se fait de la manière suivante :

Dans la liqueur proposée, acidifiée, si cela est nécessaire, par l'acide chlorhydrique, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, préparé avec les soins convenables ; quand le gaz est en grand excès dans la liqueur, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque pure jusqu'à saturation des acides et de l'hydrogène sulfuré ; en opérant ainsi, on peut être bien certain d'avoir du sulfhydrate parfaitement pur, et on peut en faire varier la quantité suivant les besoins de l'analyse.

Emploi du sulfhydrate. — Presque toutes les dissolutions dans lesquelles on doit faire agir le sulfhydrate sont acides, et il est nécessaire de saturer les acides libres par l'ammoniaque avant de verser le réactif sulfurant. En opérant ainsi, on superpose deux actions différentes, et le résultat final n'est pas toujours celui que l'on veut obtenir. Citons un exemple particulier, afin de montrer combien il est indispensable de se rendre

compte de la nature et des propriétés de tous les corps qui sont en dissolution, avant de verser successivement les deux réactifs.

Supposons une dissolution chlorhydrique contenant de la chaux, de l'oxyde de fer et de l'acide arsénique; on veut séparer ces trois corps en sulfurant le fer et l'arsenic par le sulfhydrate, pensant précipiter le fer seul à l'état de sulfure et maintenir en dissolution la chaux et le sulfo-arséniat d'ammoniaque. Le précipité étant séparé, on compte précipiter l'arsenic à l'état de sulfure en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. Mais, pour éviter la décomposition du sulfhydrate par l'acide libre de la dissolution proposée, il faut saturer l'acide par l'ammoniaque; ce réactif précipite le peroxyde de fer, qui entraîne une partie de la chaux, et de plus tout ou partie de l'acide arsénique à l'état d'arséniates de fer et de chaux. Le sulfhydrate, employé après l'ammoniaque, fait bien passer à l'état de sulfures la totalité de l'oxyde de fer, et la partie de l'acide arsénique précipité à l'état d'arséniat de peroxyde de fer, ainsi que l'acide arsénique qui a pu rester en dissolution; mais il ne décompose que très-imparfaitement l'arséniat de chaux, et il ne redissout pas en totalité la chaux qui a été entraînée en combinaison avec le peroxyde de fer; on n'a donc en dissolution qu'une partie de l'arsenic et de la chaux : la séparation est manquée.

Dans ce cas, comme dans tous les cas analogues, il faut produire dans la dissolution elle-même le sulfhydrate nécessaire à la sulfuration du fer et de l'arsenic, en suivant la manière précédemment indiquée; on fait arriver l'hydrogène sulfuré en grand excès dans la liqueur acide, et on sature peu à peu l'acide par l'ammoniaque; de cette manière, le fer se précipite seul à l'état de sulfure sans entraîner de la chaux, sur laquelle le sulfure de fer n'a aucune action chimique, et l'arsenic se transforme en sulfosel dans la liqueur elle-même.

Le sulfhydrate est le réactif sulfurant par excellence de la voie humide; généralement, il transforme en sulfures les oxydes et les acides métalliques en dissolution dans l'ammoniaque, et les oxydes hydratés, précipités par ce réactif. Mais cette action n'a pas toujours lieu: plusieurs oxydes, plusieurs acides métalliques résistent à la sulfuration; par exemple, les terres alcalines, les terres, l'oxyde de chrome, l'acide titanique; le sulfhydrate n'agit sur ces composés que par l'ammoniaque qu'il contient.

Les sulfures obtenus par voie humide sont en général nettement solubles, ou nettement insolubles, dans le sulfhydrate employé en excès, ce qui permet de faire un assez grand nombre de séparations exactes. Cette règle n'est pas cependant sans exceptions ; ainsi, le sulfure de nickel se dissout en partie dans le sulfhydrate, et le colore en brun ; par un long repos, principalement au contact de l'air, le sulfure de nickel dissous se sépare progressivement, mais il est à peu près impossible d'obtenir soit la dissolution, soit la précipitation complète du sulfure métallique ; pour cette raison on évite autant que possible de verser dans le sulfhydrate les dissolutions qui contiennent du nickel.

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — On n'a que très-rarement occasion de doser l'hydrogène sulfuré en dissolution ; ce dosage ne se présente ordinairement que pour les eaux minérales sulfureuses, et nous n'entrerons dans les détails qu'au chapitre consacré aux eaux minérales. Pour le moment, nous nous contenterons d'indiquer en peu de mots les deux procédés qui peuvent conduire à la détermination du gaz en dissolution.

On chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition un volume déterminé du liquide proposé, et on recueille le gaz qui se dégage dans une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre.

Premier
procédé.

L'hydrogène sulfuré, absorbé par l'ammoniaque, précipite le cuivre à l'état de sulfure ; on lave le précipité par décantation, on l'attaque par l'eau régale bouillante, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; 100 de sulfate de baryte correspondent à 14,64 d'hydrogène sulfuré.

On verse dans un volume déterminé de la dissolution proposée un petit excès d'acide arsenieux, dissous dans l'acide chlorhydrique ; on bouche la fiole et on laisse en repos pendant plusieurs jours : l'hydrogène sulfuré agit lentement sur l'acide arsenieux et le transforme en sulfure jaune. On peut présumer que la réaction est terminée quand on ne voit plus le précipité augmenter de volume ; on le recueille alors sur un filtre pesé ; on lave, on sèche à 100 degrés et on pèse. D'après son poids et d'après la composition AsS^3 du sulfure d'arsenic, on calcule la quantité d'hydrogène sulfuré correspondante ; 100 de sulfure d'arsenic répondent à 41,55 d'hydrogène sulfuré.

Second
procédé.

En opérant ainsi, on dose comme hydrogène sulfuré le soufre

qui peut exister dans la dissolution à l'état de sulfures. Dans le cas de la présence des sulfures, le premier procédé peut seul indiquer la proportion de l'hydrogène sulfuré libre.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. — Il n'est jamais utile de doser le sulfhydrate d'ammoniaque, mais il est souvent nécessaire de s'assurer s'il contient de l'acide phosphorique, du sulfure d'arsenic ou du sulfure d'antimoine ; cette recherche qualitative entraîne les opérations suivantes :

On décompose progressivement le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, ce qui donne un dégagement d'hydrogène sulfuré et un dépôt de soufre, dans lequel sont disséminés les sulfures d'arsenic et d'antimoine. La proportion de ces sulfures est ordinairement trop faible pour qu'on puisse reconnaître leur présence par le seul examen, à la vue ou même à la loupe, du soufre précipité. L'acide phosphorique reste dans la liqueur acide. On chauffe pour chasser complètement l'hydrogène sulfuré et pour rassembler le soufre : on recueille ce dernier sur un filtre, et on examine séparément la liqueur acide et le soufre.

On cherche l'acide phosphorique dans la liqueur à l'aide du sulfate de magnésic ammoniacal et de l'ammoniaque, ou bien avec le molybdate d'ammoniaque, en suivant la marche que nous indiquerons dans un des chapitres suivants.

On constate la présence de l'arsenic ou de l'antimoine dans le soufre en attaquant par l'eau régale bouillante, ajoutant à la liqueur, étendue et filtrée, environ 0^{gr},25 de peroxyde de fer, précipitant par l'ammoniaque, traitant le précipité par l'acide sulfurique concentré, et enfin en essayant la liqueur sulfurique dans l'appareil de Marsh. Les détails de ces opérations seront mieux à leur place dans le chapitre consacré à l'arsenic.

CHAPITRE VI

SÉLÉNIUM. $Se=495,28$.

Le sélénium possède des propriétés analogues à celles du soufre, il a seulement un peu moins d'affinité pour l'oxygène. Il forme avec l'hydrogène un composé gazeux, qui exerce sur l'économie animale une action délétère infiniment plus énergique que celle de l'hydrogène sulfuré.

Le sélénium se combine directement avec la plupart des métalloïdes et des métaux, mais il est bien rare qu'on ait à examiner ces composés, parce que le sélénium ne se trouve dans la nature qu'en très-petite quantité, et dans des minéraux peu abondants. Une seule espèce minérale du sélénium a été rencontrée dans quelques localités en quantité un peu grande, c'est le séléniure de plomb, qui a les caractères extérieurs de la galène, et qui en est presque toujours accompagné.

§ 1. — Combinaisons du sélénium avec l'oxygène.

On connaît jusqu'ici deux combinaisons du sélénium avec l'oxygène : l'acide sélénieux et l'acide séléinique. Le premier est produit par l'oxydation directe du sélénium, soit par combustion à l'air ou dans l'oxygène, soit par l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale. L'acide séléinique se forme seulement quand, en présence des alcalis, on fait agir sur le sélénium les réactifs oxydants de la voie humide ou de la voie sèche.

Les deux acides se combinent avec la plupart des bases et forment des sels bien définis, presque tous insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus.

Les deux acides du sélénium, libres ou combinés avec les bases, présentent au *chalumeau* un caractère bien tranché : chauffés sur le charbon, et à la flamme intérieure, ils sont aisément réduits,

et le sélénium, en se volatilisant en totalité ou en proportion plus ou moins grande, suivant la nature des oxydes combinés, répand une odeur extrêmement forte, et facile à reconnaître, de raifort ou de chaux pourris. Ce caractère est sensible quand on chauffe les composés du sélénium seuls ou en présence des réactifs ordinaires du chalumeau, la soude, le borax, le sel de phosphore.

Le séléniure de plomb et tous les séléniures artificiels donnent également l'odeur de raifort quand on les chauffe au chalumeau sur le charbon, d'abord à la flamme extérieure et ensuite à la flamme intérieure.

ACIDE SÉLÉNIEUX. SeO^2 .

La composition de l'acide sélénieux est la suivante :

Sélénium.....	71,25
Oxygène.....	28,77
	<hr/>
	100,00

L'acide sélénieux est solide et blanc, volatilisable un peu au-dessous du rouge sombre; sa vapeur n'a aucune odeur appréciable; il est hygrométrique et soluble dans l'eau; il se comporte avec les bases comme acide énergique et ne possède pas la propriété réductrice de l'acide sulfureux; il est au contraire réduit assez facilement par le charbon, par l'oxyde de carbone, etc., et même par l'acide sulfureux en présence de l'eau. Il forme avec les bases plusieurs séries de sels: les sélérites neutres sont représentés par la formule $SeO^2 + RO$. Les sélérites acides étudiés jusqu'à présent sont des bisélérites.

CARACTÈRES DES SÉLÉNITES. — Les sélérites neutres alcalins sont solubles dans l'eau: presque tous les autres sont très-peu solubles, ou même insolubles dans l'eau; mais ils se dissolvent assez aisément dans les acides étendus et même dans l'acide sélénieux: les moins solubles dans l'acide sélénieux sont ceux d'argent, de plomb, de cuivre et d'oxydure de mercure; ces bases ne paraissent pas former de bisélérites.

Les sélérites alcalins en dissolution ne s'altèrent pas au contact de l'air; leur acide sélénieux ne passe à l'état d'acide séléinique

que sous l'influence des agents d'oxydation les plus énergiques ; le chlore lui-même ne produit la transformation complète qu'en présence d'un excès d'alcali ; l'acide azotique et l'eau régale déplacent l'acide sélénieux sans le faire passer à l'état supérieur d'oxydation.

Les sélérites insolubles sont aisément décomposés par les carbonates alcalins en dissolutions concentrées ; mais l'acide sélénieux ne se dissout complètement, en formant du sélérite alcalin, que si le carbonate est employé en grand excès.

L'hydrogène sulfuré précipite complètement le sélénium à l'état de sulfure des dissolutions qui renferment l'acide sélénieux libre ; il agit de la même manière sur les dissolutions dans l'acide chlorhydrique des sélérites insolubles dans l'eau. Le sulfure de sélénium est d'une couleur jaune-citron ; il se rassemble assez rapidement ; il est facilement soluble dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, et peut être précipité de cette dissolution par l'acide chlorhydrique.

Les sélérites alcalins, traités par l'hydrogène sulfuré en excès, se transforment en sulfosélérites ; ces derniers sont décomposés par les acides non oxydants, même très-étendus, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et précipitation de sulfure de sélénium.

L'acide sulfuroux, le sulfite d'ammoniaque, les sulfites alcalins, décomposent assez rapidement, à l'aide de la chaleur, l'acide sélénieux en dissolution, ainsi que les sélérites dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. La décomposition est complète en quelques heures quand on opère dans des liqueurs concentrées ; elle est lente et rarement complète quand les dissolutions sont très-étendues. Le sélénium se dépose à l'état libre, sous forme d'une poudre d'un rouge cinabre plus ou moins foncé, suivant la température à laquelle est faite la réduction de l'acide sélénieux. Le précipité, assez volumineux quand il est produit à une chaleur modérée, se contracte beaucoup et devient presque noir quand on le chauffe à 100 degrés. Le sélénium ainsi obtenu peut être reçu sur un filtre et lavé au contact de l'air, avec de l'eau pure, ou avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on peut même le sécher à 100 degrés sans crainte de l'altérer.

Plusieurs métaux, notamment le fer et le zinc, décomposent l'acide sélénieux et en précipitent le sélénium ; mais la décom-

position est rarement complète, et l'action des métaux est moins commode dans les analyses que celle de l'acide sulfureux.

Le protochlorure d'étain précipite complètement le sélénium des dissolutions chlorhydriques qui renferment l'acide sélénieux ; cette action est rarement employée, parce qu'il est bien plus simple de faire agir l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammoniaque.

L'acide sélénieux est déplacé de ses combinaisons avec les bases par l'acide sulfurique concentré ; mais il peut, à l'aide de la chaleur, décomposer partiellement plusieurs azotates et plusieurs chlorures ; il dégage avec une vive effervescence l'acide carbonique de tous les carbonates.

DOSAGE DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX. — Nous considérons le dosage de l'acide sélénieux dans les conditions qui peuvent se présenter le plus ordinairement : une dissolution d'acide sélénieux dans l'eau ; les dissolutions de sélénites alcalins ; les sélénites insolubles dans l'eau ; des liqueurs acides contenant de l'acide sélénieux et de l'acide sulfurique.

Acide sélénieux en dissolution. — Le dosage de l'acide sélénieux peut être fait par deux procédés : par la méthode générale de la détermination de l'eau dans les acides ; par la précipitation du sélénium à l'état libre au moyen de l'acide sulfureux. On applique la première méthode absolument de la manière que nous avons indiquée pour l'acide sulfurique, et il est inutile de la décrire de nouveau ; nous ne nous occuperons que du second procédé.

On introduit dans une fiole un peu grande un volume déterminé de la dissolution proposée ; on ajoute un volume au moins égal d'une dissolution concentrée de sulfite d'ammoniaque ; on bouche la fiole et on laisse le sulfite d'ammoniaque agir à la température ordinaire pendant au moins douze heures. L'acide sélénieux est en grande partie décomposé ; on voit se déposer au fond de la fiole un précipité volumineux de sélénium ; on débouche la fiole et on la fait chauffer pendant quelques heures à une température voisine de 100 degrés. La décomposition de l'acide sélénieux est alors complète, et le sélénium est rassemblé sous forme d'une poudre presque noire. On le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on lave à l'eau bouillante, puis on fait sécher à 100 degrés, et on pèse ; l'augmentation de poids du papier donne la

proportion du sélénium : 100 de sélénium répondent à 140,39 d'acide sélénioux.

La précipitation complète du sélénium est obtenue sans trop de difficultés par les personnes qui ont l'habitude de cette opération, et le dosage ne présente pas de causes d'erreur notable, autre que celle qui provient de la double pesée du filtre. Quand on n'a pas encore acquis l'expérience des conditions dans lesquelles il convient de se placer, telles que la concentration des liqueurs, la proportion de sulfite d'ammoniaque, la longueur de l'ébullition, il est prudent de vérifier que le sélénium a été entièrement précipité : à cet effet, on ajoute une nouvelle quantité de sulfite d'ammoniaque à la liqueur filtrée, et on la fait chauffer à l'ébullition pendant au moins douze heures ; s'il se forme un précipité, il faut le réunir au premier.

Sélénites alcalins. — Le dosage de l'acide sélénioux dans les sélénites alcalins doit se faire par la méthode que nous venons d'exposer : on acidifie la dissolution par l'acide chlorhydrique, on fait arriver de l'acide sulfureux, ou bien on verse du sulfite d'ammoniaque en dissolution concentrée ; on procède ensuite à la précipitation et à la pesée du sélénium absolument comme dans le cas précédent.

L'acide sulfureux est d'un emploi moins commode que le sulfite d'ammoniaque, parce qu'il faut de temps en temps en faire arriver une nouvelle quantité dans la dissolution, à mesure que le gaz réducteur est expulsé par la chaleur. Dans plusieurs cas cependant, par exemple, quand il est nécessaire de doser les alcalis après la séparation du sélénium, on a un grand intérêt à ne pas introduire de l'ammoniaque dans la liqueur, et l'acide sulfureux doit être préféré au sulfite. Il est bon d'observer que le sélénium précipité en présence des sels alcalins est difficile à laver ; il est bon de commencer le lavage par des décantations, avant de faire passer le précipité sur un filtre.

La même méthode peut s'appliquer aux sélénites insolubles dans l'eau, aisément solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, pourvu que les bases ne forment pas avec l'acide sulfurique des sels insolubles ou peu solubles.

Sélénites insolubles. — Pour doser l'acide sélénioux dans les sélénites insolubles, tels que ceux de baryte, de strontiane, de chaux, d'oxyde de plomb, etc., il faut commencer par décom-

poser les sels en les faisant chauffer longtemps à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin. On emploie de 9 à 10 parties de carbonate pour 1 partie de sélénite, et ce dernier doit être parfaitement porphyrisé. La décomposition du sélénite est ordinairement complète quand on a maintenu la fiole pendant douze heures à une température voisine de 100 degrés ; après ce temps on peut décantier la liqueur claire, et laver à l'eau bouillante la partie insoluble ; on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique et on précipite le sélénium par l'acide sulfureux ou par le sulfite d'ammoniaque.

Le sélénium ainsi obtenu est extrêmement difficile à laver, parce qu'il est précipité dans une dissolution qui renferme un énorme excès de sels alcalins ; il en entraîne toujours une proportion assez forte, dont il retient une partie, par simple adhérence, même après des lavages très-prolongés. Pour l'obtenir pur il est nécessaire de le redissoudre dans l'eau régale très-peu azotique, et de le précipiter de nouveau par le sulfite d'ammoniaque, après avoir expulsé ou décomposé la totalité de l'acide azotique par évaporation.

Sélénium et soufre. — Dans les analyses des minéraux qui contiennent du sélénium, par exemple dans celle du séléniure de plomb, on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque pour séparer le sélénium des métaux ; on précipite ensuite le sélénium à l'état de sulfure en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; il faut ensuite doser le sélénium en présence du soufre. On obtient des résultats assez exacts en attaquant le précipité par l'eau régale, évaporant de manière à chasser la totalité de l'acide azotique, puis traitant la liqueur chlorhydrique par le sulfite d'ammoniaque. La présence de l'acide sulfurique n'entrave en rien l'opération.

On éprouve des difficultés plus grandes quand il faut doser le soufre, aussi bien que le sélénium, dans les minéraux qui renferment ces deux corps. On suit des procédés un peu différents pour l'attaque de ces minéraux suivant la nature des métaux contenus ; on est conduit à doser le soufre et le sélénium dans une liqueur acide renfermant de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux, ou bien dans une liqueur alcaline qui contient des deux acides sulfurique et sélénieux.

Le second cas peut toujours être ramené au premier, comme

nous l'indiquerons bientôt ; considérons pour le moment le premier cas, une dissolution chlorhydrique, ou plus ordinairement régale, contenant acide sélénieux et acide sulfurique.

On divise la dissolution en deux parties : dans l'une on dose l'acide sulfurique, en appliquant la méthode ordinaire, mais avec quelques précautions spéciales, qui sont rendues nécessaires par la présence de l'acide sélénieux ; dans l'autre on précipite le sélénium par l'acide sulfureux, ou par le sulfite d'ammoniaque, après avoir chassé l'acide azotique. Le dosage de l'acide sulfurique exige seul quelques explications.

On verse dans la dissolution acide, un peu étendue d'eau, du chlorure de barium tant qu'il paraît produire un précipité ; on chauffe pendant plusieurs heures à 100 degrés. Lorsque le précipité est bien rassemblé on décante la liqueur, et on la remplace par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on chauffe de nouveau à 100 degrés, et on continue à cinq ou six reprises ces lavages par décantation, en se servant toujours d'eau et d'acide chlorhydrique. Le résultat obtenu par ces lavages prolongés à l'acide chlorhydrique étendu est le suivant :

Le précipité produit par le chlorure de barium dans la dissolution proposée est du sulfate de baryte, mélangé d'un peu d'azotate et d'une proportion variable de sélénite de baryte ; ce dernier sel est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu lorsqu'il est seul, mais il ne l'est pas aussi facilement en présence du sulfate de baryte ; en prolongeant les lavages avec de l'eau acidulée, on parvient à dissoudre la plus grande partie de l'azotate et du sélénite, mais non pas la totalité de ces deux sels.

Pour achever de les dissoudre il faut faire passer le sulfate de baryte sur un filtre, le séparer du papier, brûler le papier à part, et chauffer pendant quelques minutes le sulfate un peu au-dessous du rouge sombre. Après cette calcination modérée, le sulfate est porphyrisé, et traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, lequel décompose aisément l'azotate et dissout la totalité du sélénite. On prolonge pendant quelques heures l'action de l'acide chlorhydrique, afin d'être plus certain de la purification du sulfate de baryte, puis on étend d'eau, on filtre, on calcine et on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires ; son poids sert à calculer la proportion de l'acide sulfurique, et presque toujours le résultat peut être considéré comme exact.

Nous devons faire remarquer qu'en suivant ce procédé on ne fait pas la *séparation* de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux ; on dose séparément chacun d'eux. La séparation pourrait peut-être s'effectuer en saturant à peu près exactement les acides par l'ammoniaque et en versant dans la liqueur une dissolution neutre d'un oxyde capable de former un sélénite insoluble et un sulfate soluble. Cette méthode n'ayant pas encore été essayée, nous nous abstiendrons d'insister davantage sur ce sujet.

ACIDE SÉLÉNIQUE. SeO_3 .

La composition de l'acide sélénique est la suivante :

Sélénium.....	62,27
Oxygène.....	37,73
	<hr/>
	100,00

L'acide sélénique n'a encore été obtenu que combiné avec l'eau et avec les bases. Il paraît former avec l'eau plusieurs hydrates ; le plus concentré contient 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'acide ; il est représenté par la formule $SeO_3 + HO$ et par les nombres suivants :

Acide sélénique.....	87,60
Eau.....	12,40
	<hr/>
	100,00

L'acide monohydraté peut être chauffé sans décomposition jusqu'à 280 degrés, mais au delà il perd son eau, et se décompose lui-même en acide sélénieux et en oxygène. Il est à peu près aussi énergique, comme acide, que l'acide sulfurique, et forme avec les bases des sels bien définis. Les séléniates neutres répondent à la formule $SeO_3 + RO$.

CARACTÈRES DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE ET DES SÉLÉNIATES. — L'acide sélénique est décomposé rapidement par l'acide chlorhydrique concentré à la température de 100 degrés ; les produits des réactions entre les deux acides sont : de l'eau, du chlore et de l'acide sélénieux. L'acide chlorhydrique étendu est sans action sur l'a-

cide sélénique à la température ordinaire ; il n'agit même que très-peu à l'aide de la chaleur.

L'hydrogène sulfuré paraît être sans action sur l'acide sélénique en dissolution étendue ; il agit assez lentement sur l'acide concentré ; il le ramène à l'état d'acide sélénieux avec dépôt de soufre, et précipite ensuite le sélénium à l'état de sulfure. Mais il est à peu près impossible d'obtenir la précipitation complète du sélénium, parce que la transformation de l'acide sélénique en acide sélénieux exige trop de temps et trop d'hydrogène sulfuré. La chaleur favorise un peu cette transformation ; mais elle ne la rend pas assez rapide pour qu'on puisse, dans une analyse, précipiter le sélénium par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur qui renferme l'acide sélénique.

Les séléniates alcalins sont solubles dans l'eau, presque tous les autres sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau, mais plus ou moins solubles dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique étendus. Les séléniates de baryte et de strontiane se dissolvent à peine dans l'acide azotique très-étendu, cependant leur insolubilité n'est pas comparable à celle des sulfates des mêmes bases.

Tous les séléniates dégagent du chlore quand on les traite par l'acide chlorhydrique concentré, à une température voisine de 100 degrés. Cette action se fait plus facilement pour les séléniates solubles que pour les sels insolubles ; avec les premiers on obtient en quelques heures la transformation complète de l'acide sélénique en acide sélénieux, tandis qu'avec les séléniates insolubles on n'arrive au même résultat qu'en employant beaucoup plus d'acide, et en faisant chauffer beaucoup plus longtemps.

L'hydrogène sulfuré transforme les séléniates alcalins en sulfosels, solubles dans l'eau, et décomposables par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré, dépôt de soufre et de sulfure de sélénium qui paraît avoir pour composition $Se S^2$. L'hydrogène sulfuré agit très-lentement sur les séléniates dissous dans l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide sulfureux et les sulfites alcalins sont sans action sur l'acide sélénique, libre ou combiné avec les bases ; on n'obtient la précipitation du sélénium qu'après avoir fait chauffer longtemps les séléniates avec l'acide chlorhydrique concentré, c'est-

à-dire après avoir transformé l'acide sélénique en acide sélénieux. Tous les séléniates insolubles sont décomposés quand on les chauffe à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin ; pour que la décomposition soit complète, il faut que le carbonate soit en excès très-grand, de 9 à 10 parties de carbonate pour 1 partie de séléniate ; après douze heures d'ébullition, l'acide sélénique se trouve en entier dans la liqueur à l'état de séléniate alcalin.

D'après ces propriétés, quand on s'est assuré de la présence du sélénium dans un sel (odeur de raifort au chalumeau, à la flamme intérieure et sur le charbon), on peut reconnaître si le sel contient de l'acide sélénieux ou de l'acide sélénique, ou bien les deux acides, en opérant de la manière suivante :

Le sel est dissous dans l'acide chlorhydrique très-étendu¹, et la dissolution est traitée par l'hydrogène sulfuré ; on laisse le réactif agir pendant au moins douze heures dans une fiole bouchée, puis on filtre : le précipité bien lavé contient tout le sélénium qui existait à l'état d'acide sélénieux dans le sel proposé ; la liqueur doit contenir l'acide sélénique. On sature la liqueur par l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, et après une digestion de quelques heures on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique ; le précipité contient, à l'état de sulfure le sélénium, de l'acide sélénique. Dans les deux précipités on constate ensuite la présence du sélénium en traitant par l'eau régale, évaporant pour chasser l'acide azotique, et faisant chauffer avec du sulfite d'ammoniaque.

On peut encore opérer sans le secours de l'hydrogène sulfuré ; dans la dissolution chlorhydrique, faiblement acide, on verse du sulfite d'ammoniaque et on fait chauffer. Dans ces conditions, l'acide sélénieux seul est décomposé ; on obtient à l'état libre le sélénium qu'il contient. On sépare le précipité par filtration, on cherche ensuite l'acide sélénique dans la liqueur. On la concentre d'abord par évaporation, on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique concentré et on fait chauffer ; la présence de l'acide sélénique est indiquée par un dégagement de chlore,

¹ Si le sel proposé n'est pas aisément soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, on le fait bouillir avec du carbonate de soude : on considère seulement la liqueur qui contient les deux acides du sélénium. On l'acidifie par l'acide chlorhydrique, et on la traite par l'hydrogène sulfuré, ou directement par le sulfite d'ammoniaque.

facilement reconnaissable à son odeur. D'ailleurs, si on est dans l'incertitude au sujet de la production du chlore, on peut de nouveau faire agir l'acide sulfureux et voir si, en faisant chauffer, on obtient un dépôt de sélénium.

DOSAGE DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE. — Considérons le dosage de l'acide sélénique dans les différentes circonstances qui peuvent se présenter : dans une liqueur ne contenant que de l'acide sélénique ; dans une dissolution neutre renfermant des séléniates alcalins ; dans des séléniates insolubles ; dans des dissolutions contenant les deux acides du sélénium, ou bien l'acide sélénique et l'acide sulfurique.

Acide sélénique en dissolution. — L'acide sélénique peut être dosé par trois procédés différents.

On introduit dans un grand creuset de porcelaine, taré avec exactitude, un volume ou un poids déterminé de l'acide proposé ; on ajoute un poids connu d'oxyde de plomb (litharge fondue et porphyrisée) assez fort pour saturer certainement la totalité de l'acide ; on fait digérer pendant plusieurs heures en agitant fréquemment, puis on évapore lentement l'eau, et on chauffe au rouge sombre seulement. Après refroidissement, on pèse le creuset, et en déduisant du poids obtenu la tare du creuset et le poids de l'oxyde de plomb employé, on a par différence la proportion de l'acide sélénique. La seule modification à la méthode générale, déjà indiquée, de la détermination de l'eau dans les acides, est la modération de la température à laquelle on porte le creuset ; on ne doit pas chauffer jusqu'à fusion de la litharge en excès, dans la crainte de décomposer partiellement l'acide sélénique.

Premier
procédé.

On transforme l'acide sélénique en acide sélénieux, en faisant chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré, aussi longtemps qu'il se dégage du chlore ; on précipite ensuite le sélénium par l'action du sulfite d'ammoniaque, en opérant comme il a été dit précédemment ; 100 de sélénium correspondent à 160,58 d'acide sélénique anhydre.

Deuxième
procédé.

On introduit dans une très-grande fiole un volume ou un poids déterminé de l'acide proposé, on étend de beaucoup d'eau, et on ajoute de l'azotate de baryte en dissolution, tant qu'il paraît se former un précipité. L'acide sélénique passe à l'état de séléniat de baryte, à peu près insoluble dans une liqueur très-faiblement

Troisième
procédé.

acide; mais ce sel reste en partie en suspension, on ne parvient à le rassembler qu'en laissant la fiole pendant longtemps en repos, à une température modérée. On lave par décantation, puis on reçoit le précipité sur un filtre, et on achève le lavage à l'eau pure; on sèche le filtre à 100 degrés, on sépare le séléniaté du papier, on brûle ce dernier, et enfin on calcine le séléniaté au rouge sombre. Le poids du séléniaté permet de calculer la proportion de l'acide séléinique; 100 de séléniaté de baryte contiennent 45,37 d'acide séléinique.

Observations. — Le premier de ces trois procédés est celui qui donne les résultats les plus exacts, et de plus il est d'une application très-simple; c'est donc ce procédé qu'il faut choisir de préférence pour le cas spécial que nous considérons maintenant.

Le second procédé comprend deux opérations: la transformation en acide séléineux, et la réduction de cet acide par l'acide sulfureux. On n'obtient la transformation complète de l'acide séléinique en acide séléineux, par l'acide chlorhydrique, qu'en faisant chauffer pendant longtemps avec une proportion très-forte de ce dernier acide; les vapeurs d'acide chlorhydrique entraînent assez facilement une petite quantité des acides du séléinium: il en résulte une perte qui peut être fort appréciable dans certains cas. La pesée du séléinium, précipité par l'acide sulfureux, est faite après dessiccation à la température de 100 degrés tout au plus; on n'est jamais certain d'avoir expulsé toute l'eau hygrométrique, et enfin les erreurs qui peuvent être commises dans les deux pesées du filtre sont reportées en entier sur le poids du séléinium; le dosage ne saurait donc être parfaitement certain.

Le troisième procédé est encore inférieur au second pour l'exactitude du dosage. L'acide azotique, même très-étendu, dissout un peu de séléniaté de baryte; le précipité est difficile à laver et à filtrer, il retient toujours une certaine proportion d'azotate de baryte; on peut le purifier en le traitant par l'eau bouillante après l'avoir calciné, mais en opérant ainsi on n'obtient pas une plus grande exactitude dans le dosage. En effet, des deux causes d'erreur que nous venons de signaler, la première est *en moins*, la seconde est *en plus*; la faible solubilité du séléniaté dans l'acide azotique étendu fait trouver un poids trop faible; tandis que la présence de l'azotate tend à faire évaluer trop haut

la proportion de l'acide sélénique. Les deux erreurs peuvent se compenser en partie quand on ne pousse pas trop loin la purification du séléniate de baryte; quand, au contraire, on enlève la totalité de l'azotate de baryte, on évalue certainement trop bas la teneur en acide sélénique de la dissolution proposée.

Séléniates alcalins. — Les deux derniers procédés que nous venons d'indiquer pour le dosage de l'acide sélénique en dissolution sont applicables, presque sans modification, aux séléniates alcalins, et même à tous les séléniates qui sont aisément dissous par l'acide hydrochlorique ou par l'acide azotique.

Quand on applique le premier de ces deux procédés, il faut avoir l'attention de faire agir l'acide chlorhydrique concentré sur la dissolution, elle-même très-concentrée, du séléniate; dans des liqueurs un peu étendues, l'acide chlorhydrique ne décomposerait pas complètement l'acide sélénique, et alors l'acide sulfureux ne précipiterait pas la totalité du sélénium. Le précipité donné par l'acide sulfureux est difficile à laver, il retient encore un peu de tous les sels de la dissolution, même après avoir été lavé pendant longtemps par décantation et sur un filtre; on est obligé de le redissoudre dans l'eau régale peu azotique, et de le précipiter une seconde fois par l'acide sulfureux, après avoir chassé l'acide azotique.

Le second procédé présente des difficultés encore plus grandes le précipité de séléniate de baryte, formé dans une liqueur azotique très-étendue et contenant des sels divers, est assez impur; il contient une proportion variable de toutes les bases, et se trouve imprégné de tous les sels que renferme la liqueur; on doit le traiter à peu près comme le sulfate de baryte précipité dans des conditions analogues. On le lave d'abord par décantation et ensuite sur le filtre; on fait sécher à 100 degrés et on lave de nouveau à l'eau bouillante; par ces lavages on enlève au séléniate de baryte la majeure partie ou même la totalité des sels solubles, qu'il retenait seulement par adhérence avant d'avoir été desséché; mais on ne sépare par les bases qui sont à l'état de séléniates, et dont la proportion est quelquefois négligeable et quelquefois appréciable. On ne peut pas appliquer au séléniate de baryte le procédé de purification qui réussit bien pour le sulfate; calcination modérée, traitement par l'acide azotique étendu et l'azotate de baryte; par ce traitement on transformerait, à la vérité, la majeure

partie des sélénates alcalins en séléniate de baryte, mais l'insolubilité du séléniate alcalin terreux dans l'acide azotique n'étant pas absolue, on en perdrait une nouvelle quantité par ce procédé de purification. Il est donc préférable de s'abstenir et de prendre, pour calculer la proportion de l'acide séléniqne, le poids du séléniate de baryte lavé à l'eau pure et en deux fois, c'est-à-dire avant et après la dessiccation, et calciné au rouge sombre.

Le chlorure de barium et l'acide chlorhydrique étendu ne peuvent pas être employés au lieu de l'azotate de baryte et de l'acide azotique; la précipitation du séléniate de baryte est, à la vérité, plus nette dans les liqueurs chlorhydriques, le lavage du précipité est plus facile. Mais, en présence de l'acide chlorhydrique, on doit toujours craindre la décomposition partielle de l'acide séléniqne, et sa transformation en acide sélénieux, qui forme avec la baryte un sel soluble dans les acides étendus. On ne peut éviter cette cause d'erreur qu'en opérant presque à froid, et alors le séléniate précipité se rassemble très-mal; il est encore plus difficile à filtrer qu'en présence des liqueurs azotiques.

Sélénates insolubles. — Pour doser l'acide séléniqne dans les sélénates insolubles dans l'eau et dans les acides étendus, il faut décomposer d'abord les sels en les chauffant longtemps à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin; l'acide séléniqne passe en totalité dans la dissolution à l'état de séléniate alcalin. La réaction est complète, ainsi que nous l'avons déjà dit, seulement quand le carbonate est en excès considérable, de 9 à 10 parties de carbonate pour 1 partie de séléniate. On a par conséquent à doser l'acide séléniqne dans une liqueur qui renferme beaucoup de sels alcalins, et le dosage présente de grandes difficultés. On ne doit pas penser à précipiter l'acide séléniqne à l'état de séléniate de baryte; le lavage et la purification de ce composé sont à peu près impossibles; il faut doser l'acide séléniqne d'après le poids du sélénium précipité par l'acide sulfureux.

L'opération est conduite comme nous l'avons indiqué tout à l'heure. La dissolution alcaline est acidifiée progressivement par l'acide chlorhydrique concentré; l'acide séléniqne est ramené à l'état d'acide sélénieux par une ébullition prolongée en présence de l'acide chlorhydrique en grand excès; le sélénium est

ensuite précipité par l'acide sulfureux ou par le sulfite d'ammoniaque ; il est lavé aussi bien que possible, puis redissous et précipité une seconde fois. Dans cette longue série d'opérations on perd toujours un peu de sélénium et le dosage ne saurait être exact.

Acide sélénique et acide sélénieux. — Quand les deux acides du sélénium se trouvent en même temps dans une dissolution, on peut suivre, pour évaluer leur proportion, la marche que nous avons indiquée pour constater leur présence. La dissolution est légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, étendue de beaucoup d'eau, et traitée par l'hydrogène sulfuré ; on peut admettre qu'à la température ordinaire, et dans une liqueur très-étendue, l'hydrogène sulfuré n'exerce pas d'action réductrice appréciable sur l'acide sélénique. Le sulfure de sélénium qui se dépose, à la suite d'une digestion un peu prolongée, peut être considéré comme étant produit seulement par l'acide sélénieux.

Le précipité est reçu sur un filtre, lavé, séché, et séparé autant que possible du papier. On tient compte de la fraction du sulfure qui reste adhérente au papier, en opérant de la manière suivante :

Le filtre est pesé d'abord avant l'expérience et ensuite avec le précipité ; l'augmentation de poids est égale à la somme des poids du soufre et du sulfure de sélénium ; le papier est pesé de nouveau après la séparation du sulfure, et de son poids on conclut la quantité du précipité qui a pu être séparée, et sur laquelle on doit faire le dosage du sélénium. On obtient ainsi les éléments nécessaires pour rapporter au précipité tout entier la proportion du sélénium, qui est évalué sur la partie détachée du filtre.

Le dosage du sélénium dans le mélange de sulfure et de soufre se fait comme nous l'avons déjà indiqué : on attaque par l'eau régale, on évapore en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout l'acide azotique ait été chassé ; on étend d'eau et on filtre ; dans la liqueur on précipite le sélénium par le sulfite d'ammoniaque.

La dissolution, dans laquelle l'hydrogène sulfuré a précipité le sélénium de l'acide sélénieux, contient encore l'acide sélénique ; on la concentre à une chaleur douce, puis on l'acidifie fortement par l'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe à 100 degrés tant qu'il se dégage du chlore ; on transforme ainsi l'acide sélé-

nique en acide sélénieux ; on décompose ensuite ce dernier par le sulfite d'ammoniaque ; le poids du sélénium permet de calculer la proportion de l'acide sélénique.

Observations.— Ces deux déterminations sont seulement approchées, et celle de l'acide sélénique est la plus incertaine. En effet, on est à peu près assuré de précipiter par l'hydrogène sulfuré la totalité du sélénium de l'acide sélénieux ; mais on doit craindre de décomposer une petite quantité d'acide sélénique. La proportion de sélénium contenue dans le précipité de sulfure est donc peut-être un peu trop forte, mais très-probablement elle n'est pas trop faible. En dissolvant le sulfure de sélénium par l'eau régale, et surtout en chassant l'acide azotique par évaporation, on s'expose à perdre un peu d'acide sélénieux, entraîné par les vapeurs acides. Les deux causes d'erreur sont de sens contraire, et se compensent en partie : l'évaluation de l'acide sélénieux peut être obtenue avec une approximation à peu près suffisante.

Il n'en est pas de même pour l'acide sélénique ; on en perd certainement une partie dans les deux phases de l'opération.

Il peut y avoir une petite quantité de cet acide décomposée par l'hydrogène sulfuré ; dans l'évaporation et dans le traitement par l'acide chlorhydrique concentré, une partie de l'acide est entraînée par les vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique.

Acide sélénique et acide sulfurique.— Dans l'analyse des minéraux du sélénium qui contiennent des sulfures, on emploie comme agent d'oxydation le chlore en présence de la potasse en excès ; le soufre et le sélénium sont transformés en acides sulfurique et sélénique, dont il faut faire le dosage dans la liqueur alcaline. On se trouve alors en présence de difficultés beaucoup plus grandes que celles indiquées précédemment pour le cas d'une liqueur acide, contenant de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux.

Opération. La dissolution est divisée en deux parties égales : dans l'une on dose l'acide sulfurique ; dans l'autre on évalue la proportion de sélénium.

Pour doser l'acide sulfurique on acidifie progressivement la liqueur par l'acide chlorhydrique, on chauffe assez longtemps pour décomposer le chlorate alcalin, puis on ajoute un excès d'acide concentré, et on porte la liqueur à l'ébullition, afin de

faire passer aussi complètement que possible l'acide sélénique à l'état d'acide sélénieux. La transformation se fait assez lentement, parce que la liqueur est nécessairement un peu étendue. Quand on espère avoir atteint le résultat désiré, on étend de beaucoup d'eau, et on précipite par le chlorure de barium.

Le sulfate de baryte est lavé, purifié et calciné avec les précautions ordinaires ; il est ensuite pesé ; mais, avant de calculer la proportion d'acide sulfurique, il convient de s'assurer que le sulfate ne contient pas de séléniate, ce qui arriverait si l'acide chlorhydrique n'avait pas transformé tout l'acide sélénique. On traite le sulfate de baryte calciné par l'acide chlorhydrique concentré, et on fait chauffer à près de 100 degrés pendant au moins douze heures ; on ajoute beaucoup d'eau, on filtre, et on pèse de nouveau le sulfate de baryte après l'avoir calciné. Si le poids n'a pas varié, après ce traitement par l'acide chlorhydrique, on peut considérer le sulfate de baryte comme étant assez pur pour servir au dosage de l'acide sulfurique.

Si, au contraire, on constate une notable diminution de poids, on peut en conclure la présence du séléniate de baryte ; dans ce cas, il est indispensable de répéter le traitement par l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce qu'on arrive à deux pesées égales du sel de baryte ; ce dernier poids est alors pris pour le calcul de l'acide sulfurique.

La décomposition du séléniate de baryte par l'acide chlorhydrique concentré est très-lente, et ne peut être obtenue en une seule opération ; aussi doit-on attacher une grande importance à décomposer la totalité de l'acide sélénique par l'acide chlorhydrique concentré, avant de verser le chlorure de barium dans la liqueur acide.

Nous devons à ce sujet faire observer que la transformation complète de l'acide sélénique en acide sélénieux, par l'action de l'acide chlorhydrique, ne s'obtient que très-difficilement en présence des sels alcalins ; le sulfate de baryte contient presque toujours un peu de séléniate ; il ne faut négliger aucune des précautions que nous avons indiquées pour sa purification.

Pour doser l'acide sélénique, on traite la seconde partie de la dissolution alcaline par l'acide chlorhydrique, et on chauffe jusqu'à décomposition complète du chlorate ; on étend ensuite de beaucoup d'eau, et on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque et du

sulfhydrate d'ammoniaque ; ce dernier réactif transforme l'acide sélénique en sulfure, que l'on précipite en acidifiant de nouveau par l'acide chlorhydrique. Le précipité, lavé par décantation, est dissous dans l'eau régale faiblement azotique, et le sélénium est précipité par l'acide sulfureux avec les précautions indiquées précédemment.

La double précipitation du sélénium est rendue nécessaire par la présence des sels alcalins dans la liqueur proposée ; dès lors il vaut bien mieux séparer l'acide sélénique des alcalis en le transformant en sulfure, car on évite ainsi les difficultés que présente la transformation de l'acide sélénique en acide sélénieux par l'acide chlorhydrique, en présence d'un grand excès de chlorure alcalin.

§ 2. — Minéraux contenant du sélénium.

Les espèces minérales contenant du sélénium sont peu nombreuses, et ne se trouvent que dans un très-petit nombre de localités.

SÉLÉNIURE DE PLOMB. — Le sélénium de plomb n'a encore été rencontré que dans une mine du Harz ; il est d'un gris bleuâtre, et se présente avec la texture lamelleuse ou grenue. Sa composition paraît se rapporter à la formule $PbSe$, qui représente :

Plomb	72,54
Sélénium	27 66
	100,00

Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent sur des échantillons choisis ont donné une proportion de sélénium un peu moins forte, mais la différence est assez faible pour être attribuée aux erreurs commises dans les dosages. Il est d'ailleurs très-rare qu'on puisse opérer sur du sélénium parfaitement pur ; presque tous les échantillons contiennent de la galène mélangée avec le sélénium, et renferment, à l'état de sulfure ou de sélénium, des quantités variables de métaux autres que le plomb, notamment du fer et du cobalt.

SÉLÉNIURE DE PLOMB ET DE MERCURE. — Ce minéral, extrêmement

rare, est gris, un peu bleuâtre, à texture lamellaire ; un échantillon a présenté la composition suivante :

Plomb.....	55,84
Mercure.....	16,94
Sélénium.....	24,97
	<hr/>
	97,75

Ces nombres paraissent s'appliquer à un mélange, plutôt qu'à une combinaison véritable, de séléniure de plomb et de séléniure de mercure. Ils suffisent pour établir avec certitude l'existence du séléniure de mercure, le sélénium étant en quantité assez grande pour former avec les deux métaux les séléniures $PbSe$, $HgSe$. La composition du séléniure de mercure serait :

Mercure.....	71,63
Sélénium.....	28,37
	<hr/>
	100,00

SÉLÉNIURE DE PLOMB ET DE CUIVRE. — Ce séléniure a été trouvé seulement dans la mine de Tilkerode, au Harz ; il est d'un gris un peu jaunâtre ; il se laisse couper au couteau, tandis que les espèces précédentes sont friables. Les analyses de deux échantillons ont donné :

Plomb.....	59,67	47,43
Cuivre.....	7,86	15,45
Argent.....	»	1,29
Fer.....	0,33	»
Sélénium.....	29,96	34,26
	<hr/>	<hr/>
	97,82	98,43

Ces nombres ne permettent pas d'admettre l'existence d'une combinaison réelle entre les séléniures de plomb et de cuivre, mais ils paraissent démontrer que le sélénium et le cuivre forment un composé défini, qui est représenté par la formule $CuSe$, et qui contient :

Cuivre.....	44,41
Sélénium.....	55,59
	<hr/>
	100,00

Ces divers minéraux sont tous plus ou moins argentifères ; on n'est cependant pas encore en droit de conclure, d'après analyses qui ont été faites, l'existence d'un sélénure d'argent bien défini.

Le sélénium a été signalé dans quelques échantillons de minerais tellurés, provenant des mines de Transylvanie. Ces minéraux sont trop complexes pour qu'on puisse distinguer à quel état chimique ils contiennent le sélénium.

ANALYSE DES MINÉRAUX. — Nous ne pouvons pas encore exposer en détail les procédés d'analyse qui sont applicables aux minéraux renfermant du sélénium, les méthodes de séparation et de dosage des métaux ne devant trouver place que dans la quatrième partie de cet ouvrage. Nous donnerons seulement un exemple de la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse du sélénure de plomb, mélangé de galène ; nous supposerons que les gangues terreuses ont été complètement séparées par un triage attentif, ce qu'on doit toujours faire quand il s'agit d'analyser des minéraux de cette nature.

Le minéral proposé contient : soufre, sélénium, plomb, et peut-être de petites quantités d'autres métaux, fer, cobalt et cuivre. Il est possible de doser tous ces corps sur une même quantité de matière, en opérant de la manière suivante :

Le minerai porphyrisé est mis en digestion dans une dissolution chaude et un peu concentrée de potasse pure, puis traité par le chlore ; l'action oxydante est terminée quand le plomb s'est entièrement déposé à l'état d'oxyde puce ; à ce moment, la liqueur ne doit plus contenir que très-peu d'alcali libre, et il est essentiel que le chlore n'ait pas été employé en excès.

Les métaux sont, dans ces conditions, entièrement indissous et à l'état d'oxydes : la liqueur renferme le soufre et le sélénium à l'état de sulfate et de séléniate de potasse ; elle contient en outre un peu d'alcali libre, et les sels auxquels a donné lieu la réaction entre le chlore et l'alcali, chlorure de potassium et chlorate de potasse.

On obtient ainsi la séparation nette des métaux d'avec le soufre et le sélénium ; il n'en serait pas de même si le chlore était employé en excès, parce qu'il agit sur les oxydes métalliques après avoir épuisé son action sur l'alcali, et dissout une partie de ces oxydes ; quand on s'aperçoit que la liqueur n'est plus alcaline

vers la fin de l'expérience, il faut ajouter une petite quantité d'une dissolution de potasse.

La séparation étant réussie, on ajoute de l'eau bouillante, on attend que les oxydes soient bien rassemblés, on décante et on lave les oxydes à l'eau chaude, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. Les métaux sont séparés et dosés par les méthodes qui seront indiquées plus tard.

La dissolution, étendue par les lavages, qui contient les deux acides sulfurique et sélénique, est acidifiée par l'acide chlorhydrique qui décompose le sel oxygéné du chlore; on opère ensuite, comme nous l'avons indiqué à la fin du paragraphe précédent, la séparation et les dosages du soufre et du sélénium.

Quand on peut disposer d'une quantité suffisante du minéral, il est utile de vérifier le dosage du sélénium dans une opération spéciale. On attaque la matière par l'eau régale bouillante, on étend de beaucoup d'eau, et on précipite les métaux par l'ammoniac et le sulfhydrate; les sulfures, lavés avec de l'eau chargée de sulfhydrate, peuvent servir à la vérification du dosage des métaux. La liqueur contient le sélénium à l'état de sulfosel; on précipite le sulfure de sélénium en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on fait ensuite le dosage du sélénium en dissolvant le précipité dans l'eau régale très-chlorhydrique, évaporant pour chasser l'acide azotique, puis faisant agir l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammoniac.

Remarque. — Le procédé d'oxydation par chlore et potasse, que nous venons d'indiquer, peut être remplacé par la fusion du séléniure avec du nitre, de la potasse et du carbonate de potasse, au creuset de porcelaine. On commence par faire fondre la potasse, on laisse refroidir, puis on ajoute le mélange intime du séléniure porphyrisé avec trois parties de nitre, et quatre parties de carbonate de potasse. On chauffe jusqu'à fusion tranquille en agitant la matière avec une spatule de porcelaine. Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante, qui laisse insolubles les oxydes métalliques et le carbonate de plomb: la liqueur contient les acides sulfurique et sélénique à l'état de sulfate et de séléniate; mais elle renferme encore de l'azotate, du carbonate, de l'aluminat ou du silicat de potasse: ces deux derniers sels proviennent de la couverture du creuset de porcelaine, toujours notablement attaquée pendant la fusion.

Les dosages de l'acide sulfurique et de l'acide sélénique contenus dans cette dissolution sont faits, à très-peu près, comme nous l'avons indiqué ci-dessus ; la silice apporte quelques difficultés (déjà signalées au chapitre du soufre) au dosage de l'acide sulfurique, mais elle est sans influence sur la détermination du sélénium, car la partie de la silice qui est précipitée avec le sulfure de sélénium n'est pas redissoute par l'eau régale : la liqueur acide dans laquelle on fait agir l'acide sulfureux sur l'acide séléneux ne contient pas de silice.

CHAPITRE VII

TELLURE. $T_e = 804,76$.

Le tellure se rapproche beaucoup de l'antimoine par ses propriétés physiques et chimiques, mais il ne forme avec l'oxygène aucun composé qui puisse être considéré comme une base, et, pour ce motif, il doit être rangé parmi les métalloïdes ; dans cette classe il doit être étudié à côté du sélénium, avec lequel il présente quelques analogies.

Le tellure brûle avec vivacité quand on le chauffe au rouge sombre à l'air ou dans l'oxygène, le produit de sa combustion est l'*acide tellureux*. Il est attaqué rapidement par les acides oxydants ; avec l'acide azotique on obtient encore l'acide tellureux ; avec l'eau régale il se produit, dans certains cas, de l'acide tellureux et de l'acide tellurique. Le tellure fondu avec du nitre et des alcalis est toujours complètement transformé en acide tellurique.

Le tellure se dissout un peu moins facilement que le soufre dans les dissolutions des alcalis caustiques, mais il ne paraît pas attaqué par les dissolutions des carbonates alcalins. Le chlore l'attaque rapidement par voie sèche, plus lentement par voie humide ; en présence des alcalis en dissolution, le chlore fait passer le tellure à l'état d'acide tellurique : c'est là le moyen d'oxydation le plus énergique, et en même temps celui qui convient le mieux dans les opérations analytiques.

Les combinaisons du soufre et du tellure sont décomposées par la chaleur ; la séparation du soufre et du tellure n'est totale qu'à une température très-élevée. Les sulfures se comportent, par voie humide et par voie sèche, comme sulfures acides vis-à-vis des sulfures alcalins ; les sulfosels sont solubles.

Les sulfures de tellure préparés par voie humide se dissolvent très-lentement dans l'ammoniaque, plus rapidement dans les dissolutions des alcalis caustiques, et presque immédiatement dans

les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsque, dans les dissolutions des sulfures de tellure dans les sulfures alcalins, on décompose ces derniers par l'acide chlorhydrique, on obtient des précipités de sulfure de tellure, presque toujours mélangés avec une certaine quantité de soufre : ces sulfures sont à peu près inattaquables par les acides non oxydants ; ils sont, au contraire, dissous très-facilement par l'acide azotique et par l'eau régale.

Le tellure ne paraît former qu'un seul composé stable avec le chlore ; il répond à l'acide tellureux ; mis en présence de l'eau, il se dissout, peut-être en se décomposant en acide tellureux et en acide chlorhydrique. Sa dissolution, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, laisse se dégager une proportion notable du tellure, soit à l'état de chlorure volatilisé, soit à l'état d'acide tellureux entraîné par les vapeurs d'acide chlorhydrique ; aussi ne faut-il jamais évaporer presque à siccité une dissolution qui renferme du tellure et de l'acide chlorhydrique ; on s'exposerait à des pertes notables de tellure.

Le tellure se combine avec presque tous les métaux ; ces composés ont été peu étudiés, mais il est essentiel de rappeler que les tellures alcalins, et plusieurs tellures métalliques, sont attaqués facilement par les acides non oxydants, avec production d'hydrogène telluré : ce gaz possède une odeur très-forte, il agit sur l'économie animale aussi énergiquement que l'hydrogène sélénié.

Au chalumeau, la présence du tellure se reconnaît aux caractères suivants :

Les matières oxydées, acide tellureux, acide tellurique, et sels formés par ces deux acides, chauffés à la flamme intérieure et sur le charbon, donnent du tellure qui se volatilise et qui, s'oxydant de nouveau au contact de l'air, dépose sur le charbon une auréole blanche.

Il se produit quelquefois dans cette réduction une odeur très-forte de raifort, qu'on doit attribuer à la présence d'une petite quantité de sélénium.

Ces mêmes composés, chauffés à la flamme extérieure avec le borax ou avec le sel de phosphore, entrent facilement en fusion : les deux acides du tellure, lorsqu'ils sont isolés, fondent également très-bien avec la soude. A la flamme intérieure, il y a tou-

jours : réduction partielle, volatilisation du tellure et dépôt d'acide tellureux en auréole blanche autour du point chauffé.

L'acide tellureux, chauffé seul dans un tube de verre, entre en fusion et se sublime complètement. L'acide tellurique présente le même caractère, parce qu'il est décomposé un peu au-dessus du rouge sombre et transformé en acide tellureux.

Ces caractères permettent de distinguer nettement les deux acides du tellure de l'oxyde de bismuth, de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonique, qui sont les corps avec lesquels les acides du tellure pourraient être confondus d'après leurs propriétés chimiques.

Les minéraux du tellure sont rapidement oxydés quand on les chauffe à la flamme extérieure, même sur le charbon; ils présentent, après cette oxydation préalable, les caractères que nous venons d'indiquer.

Enfin toutes les matières contenant du tellure communiquent à la flamme du chalumeau une coloration verte sensible : elle est surtout très-prononcée quand il y a volatilisation partielle du tellure.

Le tellure existe dans la nature, dans un très-petit nombre de localités, combiné avec divers métaux, l'or, l'argent, le bismuth, le plomb; les minéraux sont assez ordinairement mélangés avec des sulfures divers, principalement avec la galène et avec le sulfure d'antimoine. On a très-rarement à examiner dans les laboratoires les minéraux du tellure; les procédés d'analyse n'ont pas encore été étudiés avec les soins que rendraient nécessaires les difficultés que présentent les séparations et les dosages. Nous nous occuperons seulement des deux acides du tellure : nous indiquerons leurs propriétés principales, et les caractères qui peuvent être utilisés dans les analyses des minéraux.

§ 1. — Combinaisons du tellure avec l'oxygène.

Les deux acides du tellure sont bien moins énergiques que ceux du sélénium; l'un d'eux, l'acide tellureux, se dissout dans les acides, ce qui tendrait à faire penser que, dans certaines conditions, il peut se comporter comme une base faible; cependant il n'est pas encore possible d'admettre, d'après les faits qui ont

été observés, que l'acide tellureux sature réellement les acides. L'acide tellurique est un acide moins fort que les acides sulfurique et sélénique, mais il présente avec eux beaucoup plus d'analogie qu'avec l'acide antimonique ; c'est là le caractère chimique par lequel le tellure s'éloigne le plus de l'antimoine.

ACIDE TELLUREUX. Te. O².

L'acide tellureux est connu à l'état anhydre et à l'état d'hydrate : la composition de ce dernier n'a pas encore été déterminée avec exactitude, en raison de la facilité avec laquelle l'eau combinée se sépare de l'acide quand on cherche à dessécher l'hydrate.

L'acide anhydre contient :

Tellure.....	80,03
Oxygène.....	19,97
	100,00

L'acide tellureux est fusible et volatil à une température élevée ; il ne peut être distillé que dans un courant de gaz ; il est peu soluble dans l'eau, dans les acides, dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. Il se dissout, au contraire, très-aisément dans les alcalis caustiques ; la dissolution ne possède pas de propriétés réductrices, et n'attire pas sensiblement l'oxygène de l'air ; par l'action du chlore, l'acide tellureux dissous dans les alcalis passe, au contraire, rapidement à l'état d'acide tellurique.

Quand on ajoute peu à peu de l'acide azotique dans une liqueur alcaline, contenant de l'acide tellureux, on dissout facilement la totalité de cet acide, mais il se sépare à l'état d'hydrate, blanc et gélatineux, lorsqu'on étend de beaucoup d'eau.

L'hydrate se dissout aisément dans la plupart des acides, mais les dissolutions ne sont pas très-stables ; elles se troublent quand on les étend d'eau, ou quand on sature par un alcali la majeure partie de l'acide employé comme dissolvant. La dissolution de l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique est notablement plus stable que celle obtenue par l'acide azotique ; elle exige une bien plus grande quantité d'eau pour se troubler. L'acide tartrique et plusieurs autres acides organiques empêchent les dissolutions

de l'acide tellureux dans les acides minéraux de se troubler par addition d'eau.

L'acide tellureux hydraté perd son eau de combinaison à la température d'environ 40 degrés ; il perd en même temps la faculté de se dissoudre aisément dans les acides.

La dissolution de l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique, traitée par l'hydrogène sulfuré en excès, laisse déposer la totalité du tellure à l'état de sulfure brun, TeS^2 , soluble dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, soluble également, mais avec un peu moins de rapidité, dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque. Les sulfotellurites sont aisément décomposés par les acides non oxydants, avec précipitation complète du tellure à l'état de sulfure, insoluble dans ces mêmes acides étendus.

La dissolution de l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique est décomposée à l'aide de la chaleur par l'acide sulfureux et par les sulfites alcalins ; le tellure précipite en totalité à l'état libre, sous forme d'une poudre brune facilement altérable à l'air. La précipitation complète est difficile à obtenir dans des liqueurs étendues ; quand on cherche à concentrer la dissolution chlorhydrique très-étendue, dans le but de rendre ensuite plus facile l'action de l'acide sulfureux, les vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique entraînent toujours un peu d'acide tellureux.

Plusieurs métaux, notamment le fer et le zinc, précipitent complètement et facilement le tellure de la dissolution chlorhydrique de l'acide tellureux. Le protochlorure d'étain agit de la même manière.

CARACTÈRES DES TELLURITES. — Les tellurites examinés jusqu'à présent sont les sels neutres qui répondent à la formule $\text{TeO}^2 + \text{RO}$; les tellurites alcalins sont solubles dans l'eau ; presque tous les autres sont très-peu solubles ou même tout à fait insolubles. La plupart des tellurites insolubles se dissolvent assez facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique étendus, à l'exception du tellurite de baryte, qui résiste à l'action de l'acide chlorhydrique faible, sans être cependant tout à fait insoluble dans cet acide.

Les tellurites alcalins sont transformés en sulfosels par l'hydrogène sulfuré employé en excès suffisant ; les sulfotellurites alcali-

lins sont très-solubles, leurs dissolutions sont colorées en jaune. Les tellurites insolubles dans l'eau, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, traités par l'hydrogène sulfuré, laissent déposer lentement la totalité du tellure à l'état de sulfure, lequel est précipité seul, ou accompagné de sulfures métalliques, suivant la nature des oxydes contenus dans la dissolution.

L'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque décomposent complètement les tellurites métalliques dissous dans l'acide chlorhydrique, ou même ceux qui sont récemment précipités et encore humides ; le sulfhydrate agit plus lentement sur ces tellurites quand ils ont été séchés. Dans les deux cas, les métaux transformés en sulfures sont, suivant leur nature, insolubles ou dissous ; le sulfure de tellure est en entier dans la dissolution à l'état de sulfosel.

Tous les tellurites insolubles sont décomposés quand on les chauffe à l'ébullition dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin ; la décomposition est complète, et tout l'acide tellureux se dissout à l'état de tellurite alcalin, pourvu que le carbonate soit en grand excès, de huit à dix parties de carbonate pour une partie de tellurite. La même décomposition a lieu par fusion ; mais il est toujours plus commode, dans les analyses, d'employer la voie humide.

L'acide sulfureux et les sulfites alcalins précipitent complètement le tellure à l'état libre, quand on les fait agir, à l'aide de la chaleur, sur les dissolutions chlorhydriques renfermant l'acide tellureux ; l'action est beaucoup plus rapide dans les liqueurs un peu concentrées que dans des liqueurs étendues. Le précipité est difficile à laver, il retient longtemps par adhérence une partie des sels qui se trouvent dans la dissolution acide ; il s'altère rapidement et s'oxyde quand on le laisse au contact de l'air, avant que les lavages aient enlevé l'acide chlorhydrique dont il est imprégné au moment de la précipitation.

DOSAGE DE L'ACIDE TELLUREUX. — On n'a, généralement, à déterminer l'acide tellureux que dans des recherches scientifiques sur la composition des tellurites solubles ou insolubles ; dans les analyses des minéraux qui contiennent du tellure, ce n'est pas l'acide tellureux, mais le tellure lui-même, qu'on a intérêt à doser. Dans ces analyses on fait ordinairement la séparation des métaux et du tellure au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque ; on précipite en-

suite le sulfure de tellure en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. Le poids du sulfure ne peut pas servir au dosage, parce que la décomposition du sulfure alcalin donne toujours une forte proportion de soufre libre ; il faut dissoudre le sulfure dans l'eau régale, ce qui fait passer le tellure à l'état d'acide tellureux, et faire ensuite les opérations nécessaires au dosage.

D'après cela nous devons considérer ici trois cas principaux : les tellurites solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique étendu ; les tellurites insolubles ; la dissolution acide obtenue en traitant le sulfure de tellure par l'eau régale.

Tellurites alcalins ; tellurites solubles dans l'acide chlorhydrique étendu. — Pour doser l'acide tellureux dans des composés de cette nature, on procède absolument de la même manière que pour le dosage de l'acide sélénieux dans des conditions semblables. On s'arrange de manière à obtenir une dissolution un peu concentrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique, et on précipite le tellure par l'action de l'acide sulfureux, ou par celle du sulfite d'ammoniaque.

Le précipité étant difficile à laver, et s'oxydant facilement au contact de l'air tant qu'il est imprégné d'acide chlorhydrique, il faut autant que possible le laver par décantation, en employant, au lieu d'eau pure, une dissolution d'acide sulfureux. On fait ensuite passer le tellure sur un filtre pesé, on achève le lavage d'abord avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, et enfin avec de l'eau pure ; on fait sécher rapidement et on pèse : 100 de tellure répondent à 123 d'acide tellureux.

Tellurites insolubles. — On ramène le dosage au cas précédent des tellurites alcalins, en décomposant le sel proposé par ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin ; la seule différence à signaler est la difficulté bien plus grande du lavage du tellure, précipité par l'acide sulfureux dans une liqueur très-chargée de sels alcalins. Après avoir lavé le tellure par décantation, et lui avoir ainsi enlevé la totalité de l'acide chlorhydrique dont il est imprégné, il faut le faire sécher, puis recommencer les lavages à l'eau chargée d'acide sulfureux. En opérant ainsi, on parvient à obtenir du tellure assez pur pour que son poids permette de calculer l'acide tellureux.

Sulfure de tellure dissous dans l'eau régale. — La dissolution du sulfure de tellure doit être faite dans l'eau régale très-chlor-

hydrique ; malgré cette précaution, elle contient toujours une certaine quantité du tellure à l'état d'acide tellurique ; il faut commencer par décomposer cet acide, ainsi que l'acide azotique, en faisant chauffer à 55 ou à 60 degrés avec un excès d'acide chlorhydrique ; on reconnaît que la décomposition est terminée à ce que les vapeurs qui se dégagent de la liqueur acide ne sont plus colorées, et n'ont plus l'odeur de chlore. La liqueur ne renferme plus alors que de l'acide tellureux et de l'acide chlorhydrique, on la traite par l'acide sulfureux qui précipite le tellure. Le précipité est lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfureux ; le tellure est ensuite recueilli sur un filtre pesé, puis séché et pesé. Le dosage ainsi obtenu n'est pas très-exact : il y a toujours perte appréciable de tellure pendant l'évaporation de la liqueur régale.

ACIDE TELLURIQUE. TeO_3 .

L'acide tellurique a été obtenu anhydre et hydraté ; il paraît même former avec l'eau plusieurs composés assez bien définis ; le plus stable est celui qui contient un équivalent d'acide pour un équivalent d'eau, il retient l'eau presque jusqu'au rouge sombre, c'est-à-dire un peu au-dessous du degré de chaleur auquel l'acide lui-même commence à perdre de l'oxygène.

L'acide anhydre contient :

Tellure.	72,83
Oxygène.....	27,17
	<hr/>
	100,00

L'acide hydraté $TeO_3 + HO$ contient :

Acide tellurique anhydre....	90,73
Eau.....	9,27
	<hr/>
	100,00

CARACTÈRES DE L'ACIDE TELLURIQUE. — L'acide tellurique est un acide plus fort que l'acide tellureux, mais il est déplacé de ses combinaisons avec les bases par les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, etc. L'acide chlorhydrique le décompose à l'aide de la chaleur, et le ramène à l'état d'acide tellureux en dégageant du chlore ; la décomposition se fait très-lentement dans des li-

queurs étendues, même quand on chauffe jusqu'à 100 degrés ; elle est rapide et complète quand on opère dans des liqueurs concentrées.

L'hydrogène sulfuré n'agit que très-lentement sur l'acide tellurique en dissolution dans l'eau ; à la suite d'une longue digestion, à une chaleur douce, l'hydrogène sulfuré peut cependant précipiter complètement le tellure à l'état de sulfure noir, lequel paraît avoir pour composition TeS^3 , correspondant à celle de l'acide tellurique. La précipitation complète est, du reste, trop difficile à obtenir pour qu'on doive employer cette réaction dans les analyses.

CARACTÈRES DES TELLURATES. — L'acide tellurique paraît former avec les bases plusieurs séries de sels ; la composition des tellurates neutres est représentée par la formule $\text{TeO}^3 + \text{RO}$.

Les tellurates alcalins sont solubles dans l'eau ; tous les autres, au moins ceux qui ont été examinés, sont insolubles ou très-peu solubles, mais ils se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans les acides étendus. Le tellurate de baryte peut lui-même être dissous complètement par l'acide chlorhydrique, ce qui est une différence à noter entre le tellurite et le tellurate ; si on fait chauffer pour dissoudre plus facilement le tellurate de baryte, l'acide est décomposé et ramené à l'état d'acide tellureux, lequel se précipite, au moins en partie, à l'état de tellurite peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique dissout presque tous les autres tellurates, même quand il est employé assez concentré et dans des liqueurs chaudes ; dans ce cas, il y a décomposition de l'acide tellurique, mais l'acide tellureux reste dissous, les tellurites autres que celui de baryte étant solubles dans les acides. Lorsqu'on opère à froid, et avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, les tellurates se dissolvent sans qu'il y ait décomposition de l'acide tellurique.

Les tellurates insolubles sont décomposés complètement par les carbonates alcalins, par fusion aussi bien que par ébullition prolongée dans des dissolutions concentrées ; il faut pour les tellurates, comme pour les sulfates et les sélénates, employer de 9 à 10 parties de carbonate alcalin pour 1 partie de tellurate.

L'hydrogène sulfuré transforme assez rapidement les tellurates

alcalins en sulfosels solubles; quand on décompose le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et on obtient un précipité de sulfure de tellure et de soufre; la présence du soufre libre empêche de reconnaître quelle est la composition du sulfure de tellure.

Dans les dissolutions chlorhydriques étendues des tellurates insolubles dans l'eau, l'hydrogène sulfuré précipite à la longue le tellure à l'état de sulfure, indépendamment de l'action qu'il peut exercer sur les oxydes de la dissolution; on peut rendre la sulfuration du tellure plus rapide et plus complète en saturant l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré en excès par l'ammoniaque; le tellure passe alors à l'état de sulfosel, et peut être précipité complètement à l'état de sulfure par l'acide chlorhydrique.

Avec la plupart des tellurates métalliques, on emploie l'ammoniaque et le sulfhydrate comme agents de sulfuration du tellure, et comme moyen de séparation des métaux dont les sulfures ne sont pas solubles dans le sulfhydrate.

Pour obtenir la précipitation rapide du tellure à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré seul, il faut commencer par ramener l'acide tellurique à l'état d'acide tellureux, en faisant chauffer longtemps avec de l'acide chlorhydrique en excès; en opérant ainsi, on volatilise toujours une petite quantité de tellure, entraîné par les vapeurs, ou peut-être même volatilisé à l'état de chlorure; on évite cette cause de perte en se servant de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque, ou bien de l'ammoniaque et du sulfhydrate.

L'acide sulfureux est à peu près sans action sur l'acide tellurique, libre ou combiné; pour précipiter le tellure d'une dissolution chlorhydrique d'un tellurate, il est indispensable de décomposer d'abord l'acide tellurique, en faisant chauffer avec un excès suffisant d'acide chlorhydrique; on fait ensuite agir l'acide sulfureux ou le sulfite d'ammoniaque sur l'acide tellureux que contient la dissolution acide. Ainsi que nous l'avons déjà dit, la décomposition de l'acide tellureux par l'acide tellurique expose à des pertes appréciables; il en résulte que l'acide sulfureux est un mauvais moyen de précipitation du tellure des tellurates.

Acide tellureux et acide tellurique. — On comprend, d'après ces caractères, qu'il est assez difficile de reconnaître si un tellurate n'est pas mélangé d'une petite quantité de tellurite, car la seule réaction qui puisse indiquer la présence de l'acide tellureux est

l'insolubilité du tellurite de baryte dans les acides étendus ; cette insolubilité n'est pas assez absolue pour que le caractère ait une grande sensibilité. Il est, au contraire, facile de constater la présence d'un tellurate, dans un tellurite, par le dégagement de chlore que l'on obtient en faisant chauffer avec de l'acide chlorhydrique.

DOSAGE DE L'ACIDE TELLURIQUE. — Le dosage de l'acide tellurique contenu dans une liqueur qui ne renferme aucun autre corps ne présente pas de difficultés, et il peut être fait par plusieurs procédés ; le plus simple est celui que nous avons indiqué par la détermination de l'eau dans les acides. La liqueur acide proposée est mise dans un grand creuset de porcelaine, soigneusement taré, avec un poids connu de litharge porphyrisée ; après une digestion prolongée, on évapore peu à peu et on chauffe au rouge sombre : on laisse refroidir et on pèse. Nous n'insisterons pas sur ce cas spécial, l'acide tellurique seul dans une liqueur, parce qu'il ne se présente que dans les recherches théoriques sur l'acide tellurique hydraté.

Dans les analyses des minéraux tellurés, le dosage de l'acide tellurique doit être fait quelquefois dans les conditions suivantes : le minéral ayant été oxydé par le chlore en présence de la potasse, l'acide tellurique se trouve en dissolution avec un excès considérable de sels alcalins ; le dosage exige alors des précautions nombreuses sur lesquelles il est utile d'insister.

Opération. — La dissolution alcaline est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et chauffée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore ; on cherche seulement à décomposer le sel oxygéné du chlore, ce qui peut se faire en chauffant doucement et sans concentrer la liqueur très-étendue ; une partie de l'acide tellurique est décomposée, mais on ne pourrait ramener la totalité de cet acide à l'état d'acide tellureux qu'en concentrant beaucoup la liqueur et en chauffant très-longtemps, et on perdrait certainement un peu de tellure.

La dissolution acide est traitée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, et ensuite, après quelque temps, par l'acide chlorhydrique étendu. Le tellure est entièrement précipité à l'état de sulfure, mélangé de soufre libre. Le sulfure est lavé par décantation avec de l'eau bouillante ; il est ensuite dissous

dans l'eau régale contenant très-peu d'acide azotique ; la liqueur acide contient la majeure partie du tellure à l'état d'acide tellureux, elle ne contient que très-peu d'acide tellurique.

Il serait possible de décomposer par l'acide chlorhydrique, et par la chaleur, la petite quantité d'acide tellurique qui se produit dans cette attaque par l'eau régale, mais il faudrait détruire ou expulser auparavant l'acide azotique, et par suite chauffer fort et longtemps ; on s'exposerait encore à perdre du tellure. Il vaut bien mieux décomposer l'acide azotique par l'acide sulfureux, ce qui est fait en peu de temps, et ensuite réduire l'acide tellurique à l'état d'acide tellureux par l'acide chlorhydrique. Dans cette dernière partie de l'opération, il y a bien encore perte d'un peu de tellure, mais cette perte, inévitable d'ailleurs, est bien moins forte que si on avait cherché à décomposer l'acide azotique par l'acide chlorhydrique.

Ayant ainsi obtenu une liqueur acide ne contenant plus que l'acide tellureux, on précipite le tellure par l'acide sulfureux ou par le sulfite d'ammoniaque ; on pèse le tellure avec les précautions déjà indiquées ; 100 de tellure répondent à 136 d'acide tellurique.

Acide tellurique et acide sulfurique. — Quand on analyse les minéraux du tellure qui contiennent en même temps des sulfures, il faut quelquefois doser le soufre et le tellure dans la liqueur alcaline obtenue par l'action du chlore en présence de la potasse en excès, et contenant les deux corps à l'état de sulfate et de tellurate alcalins. La liqueur alcaline est divisée en deux parties : dans l'une on détermine le tellure en suivant la marche que nous venons d'indiquer ; dans l'autre on fait le dosage de l'acide sulfurique.

La présence de l'acide sulfurique ne gêne en rien pour la détermination du tellure ; mais l'acide tellurique oppose de graves difficultés au dosage du soufre, en raison de la faible solubilité du tellurate de baryte, et surtout de l'insolubilité presque complète du tellurite de baryte dans les acides. On opère de la manière suivante :

On étend de beaucoup d'eau la liqueur alcaline, et on l'acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique faible, en évitant que la liqueur s'échauffe sensiblement ; en prenant ces précautions, on parvient à ne pas décomposer l'acide tellurique. Dans la dis-

solution acide on verse du chlorure de barium, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; on laisse le sulfate se rassembler lentement, à la température ordinaire, et on le lave par décantation avec de l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau, et sans faire chauffer.

Le sulfate ainsi précipité et lavé à froid est très-impur ; il contient une quantité variable de tellurate de baryte, et de plus un peu de sulfate alcalin et un peu de tous les sels contenus dans la dissolution. Sa purification exige plusieurs opérations : on le traite d'abord par l'acide azotique un peu concentré et chaud, afin d'enlever le tellurate de baryte, et on renouvelle ce traitement aussi souvent qu'on constate la présence de la baryte dans la liqueur azotique décantée. Quand on est parvenu à dissoudre la totalité du tellurate par l'acide azotique, on peut achever la purification du sulfate de baryte avec les précautions indiquées à l'article du dosage de l'acide sulfurique.

Il faut une très-grande habitude de ce genre d'opérations pour réussir le dosage de l'acide sulfurique ; on est toujours exposé à laisser un peu de tellurate ou de tellurite de baryte avec le sulfate, et par conséquent à évaluer trop haut la teneur en soufre du minéral proposé.

Il est bon d'observer que le dosage du soufre n'est pas très-exact, même dans le cas où on parvient à empêcher la formation du tellurite de baryte et à dissoudre la totalité du tellurate. On est obligé d'employer l'acide azotique pour achever la dissolution du tellurate, et cet acide dissout un peu le sulfate de baryte.

Acide sélénique. — Acide tellurique. — Le sélénium se trouve en petite quantité dans quelques-uns des minéraux du tellure ; sa présence peut être constatée facilement au chalumeau, mais son dosage ne peut être fait avec exactitude.

Les deux métalloïdes sont ordinairement séparés des métaux par le sulfhydrate, et précipités ensuite à l'état de sulfures par l'acide chlorhydrique.

Le précipité est dissous dans la potasse ; la dissolution est traitée par un courant de chlore, qui fait passer le soufre, le sélénium et le tellure à l'état d'acides sulfurique, sélénique et tellurique. C'est dans cette liqueur qu'il faut chercher à faire la séparation et le dosage des deux acides du sélénium et du tel-

lure. On acidifie la liqueur par l'acide azotique, on étend de beaucoup d'eau, et on verse du chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité ; on le rassemble en chauffant doucement, et on le lave par décantation avec de l'eau acidulée par l'acide azotique.

Le précipité ainsi obtenu et lavé est un mélange de sulfate et de séléniate de baryte ; mais il renferme en outre une certaine quantité de tellurate de baryte, qui n'est pas aisément soluble dans l'acide azotique étendu. Dans le but de dissoudre autant que possible le tellurate, on fait sécher le précipité reçu sur un filtre, on le porphyrise et on le traite de nouveau par l'acide azotique étendu. Il n'est pas du tout certain que ces opérations suffisent pour dissoudre la totalité du tellurate, mais on ne peut pas trop multiplier les traitements par l'acide, parce que le séléniate n'est pas tout à fait insoluble dans l'acide azotique étendu ; en cherchant à trop bien purifier le mélange de sulfate et de séléniate, on dissoudrait une petite quantité de séléniate. Quand on a fait de cette manière la séparation approchée du sélénium et du tellure, il reste à faire les deux dosages.

L'acide tellurique se trouve dans une dissolution très-étendue, contenant une forte proportion de sels alcalins ; il faut précipiter le tellure à l'état de sulfure, en traitant la liqueur acide par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et en décomposant ce dernier sel par l'acide chlorhydrique. Le sulfure de tellure est ensuite dissous dans l'eau régale très-chlorhydrique, et le tellure est précipité par l'acide sulfureux avec les précautions qui ont été précédemment indiquées.

Le sélénium se trouve à l'état de séléniate de baryte, mélangé avec le sulfate ; on décompose les deux sels par ébullition avec une dissolution concentrée de carbonate de soude ; la liqueur contenant le séléniate et le sulfate alcalins est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et le sélénium est précipité à l'état de sulfure par les traitements successifs par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique. Le sulfure bien lavé est dissous dans l'eau régale peu azotique, et enfin le sélénium est précipité par l'acide sulfureux.

On voit, d'après cette succession d'opérations, qu'on obtient avec le sélénium le tellure du tellurate de baryte qui n'a pas été dissous par l'acide azotique ; d'un autre côté, le sélénium du séléniate de baryte, dissous en petite quantité par l'acide azotique,

se trouve précipité avec le tellure. On ne doit pas, par conséquent, considérer les deux dosages comme exacts : les nombres obtenus ne sont que des approximations.

§ 2. — Minéraux du tellure.

On trouve dans la nature le tellure sous divers états, libre ou combiné avec différents métaux, l'or, l'argent, le plomb et le bismuth ; on distingue en minéralogie les espèces suivantes :

TELLURE NATIF. — Il se présente en petites masses à texture lamelleuse ou un peu grenue, ou bien encore en cristaux dont la forme est l'hexaèdre régulier ; il est gris, très-brillant, d'une faible dureté, facilement fusible au chalumeau ; le tellure natif est quelquefois mélangé d'un peu de sélénium et de tellurures métalliques. On peut aisément s'assurer de sa pureté en le chauffant au chalumeau, sur le charbon et dans le tube d'essai ; la présence du sélénium est indiquée par l'odeur très-forte de raifort, qui se répand quand on chauffe sur le charbon ; l'existence des tellurures métalliques mélangés est rendue manifeste par l'impossibilité de le volatiliser complètement dans le tube.

Le tellure natif n'a encore été rencontré que dans une seule mine des environs de Zalathna, en Transylvanie.

TELLURURES D'OR ET D'ARGENT. — Le tellure d'argent, $AgTe$, a été recueilli par M. G. Rose dans la mine de Sawodinski (Altaï) ; il est en grains, un peu malléable, et d'un gris d'acier ; il contient :

Argent.....	62,42
Tellure.....	36,92
	<hr/>
	99,34

Les tellurures d'or et d'argent constituent de véritables minerais d'or et d'argent ; ils sont exploités dans la mine d'Offenbanya (Transylvanie). Ils se présentent en prismes cannelés, et rarement en cristaux isolés ; ils sont blancs ou gris, et possèdent un vif éclat métallique ; leurs gangues habituelles sont le quartz et la chaux carbonatée. Ces minéraux paraissent être des

mélanges de tellure natif et de tellurures d'or et d'argent, car les résultats des analyses qui ont été faites ne sont pas concordants.

Analyse. — L'analyse de ces minéraux peut être faite assez facilement, car ils sont attaquables par l'acide azotique, qui laisse l'or insoluble ; dans la liqueur azotique on sépare le tellure de l'argent soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'ammoniaque et le sulfhydrate.

Quand on se sert de l'acide chlorhydrique, on sépare d'abord et on pèse l'argent à l'état de chlorure ; puis, dans la liqueur filtrée, on décompose l'acide azotique par évaporation avec un excès d'acide chlorhydrique. Quand on opère ainsi, on peut craindre qu'une partie de l'acide tellureux ne se sépare de la dissolution quand on la fait chauffer pour rassembler le chlorure d'argent. On éviterait cette cause d'erreur en ajoutant un petit excès d'acide chlorhydrique avant de chauffer, mais par là on rendrait moins complète la précipitation du chlorure d'argent, qui est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

On évite ces deux écueils en précipitant l'argent à l'état de sulfure par l'ammoniaque et le sulfhydrate ; on transforme ensuite le sulfure d'argent en chlorure, comme nous l'indiquerons au chapitre de l'argent. Pour doser le tellure, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite le sulfure de tellure et du soufre ; le précipité est dissous par l'eau régale très-peu azotique ; dans la liqueur filtrée, on décompose l'acide azotique et on précipite le tellure par l'action prolongée de l'acide sulfureux, ou du sulfite d'ammoniaque.

TELLURURES COMPLEXES. — On exploite pour or et pour argent, dans les mines de Nagyag, en Transylvanie, des minéraux tellurés qui renferment de l'antimoine, du plomb, de l'or et de l'argent, et qui paraissent être des mélanges divers de tellurures et d'antimoniures métalliques ; ils sont en cristaux plus ou moins nets, en masses cristallines, ou même en petites masses compactes. Leur couleur est le gris un peu jaunâtre ou le gris clair ; ils ont l'éclat métallique assez prononcé ; ils sont moins durs que la chaux carbonatée.

Les analyses de quelques échantillons ont donné les nombres suivants :

Tellure.....	53,50	51,52	49,96	32,20
Antimoine.....	2,50	5,75	5,82	
Or.....	24,89	27,10	29,62	9,00
Argent.....	14,68	7,47	2,78	0,50
Plomb.....	2,55	8,16	15,60	54,00
Cuivre.....	»	»	»	1,50
Soufre.....	»	»	»	3,00
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	97,90	100,00	99,78	100,00

Ces minéraux se trouvent en filons dans le porphyre dioritique, et sont accompagnés de matières diverses : de sulfures métalliques, principalement blende et pyrite de fer ; de manganèse carbonaté et silicaté ; et de quartz.

Analyse. — L'analyse de ces minéraux présente des difficultés presque insurmontables ; nous ne pouvons pas donner maintenant tous les détails des séparations et des dosages des métaux, nous indiquerons seulement la marche générale qu'il convient de suivre.

Dans une première opération on dose le soufre. Le minéral porphyrisé est mis en suspension dans une dissolution concentrée de potasse pure ; on chauffe à 75 ou 80 degrés ; on fait arriver un courant de chlore, jusqu'à ce que la matière paraisse complètement attaquée¹. Le soufre et le tellure se trouvent en totalité dans la dissolution alcaline, mais celle-ci renferme en outre de l'antimoine, etc., en sorte qu'il n'est pas commode de faire le dosage du tellure ; cette attaque ne doit servir qu'à la détermination du soufre. Après avoir étendu de beaucoup d'eau, et filtré, on acidifie peu à peu par l'acide chlorhydrique étendu, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, on purifie le sulfate de baryte en prenant les précautions que nous avons signalées en parlant du dosage de l'acide tellurique.

Pour doser le tellure et les métaux, on attaque par l'eau régale chlorhydrique une nouvelle quantité du minéral ; on ajoute un peu d'acide tartrique et on étend d'eau ; l'addition de l'acide tartrique a pour but d'empêcher la précipitation partielle, par l'eau, des composés oxygènes du tellure et de l'antimoine. On laisse le chlorure d'argent se rassembler, on le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on le lave, on le sèche et on le pèse.

¹ La plupart de ces minéraux tellurés s'attaquent assez facilement par le chlore en présence de la potasse, quand ils ont été bien porphyrisés ; pour ceux qui résistent à cet agent d'oxydation, il faut traiter par l'eau régale avant de faire agir le chlore et la potasse.

Dans la dissolution chlorhydrique on fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré; on sature peu à peu l'acide par l'ammoniaque; il se forme un précipité de sulfures de plomb et de cuivre; les sulfures de tellure, d'antimoine et d'or restent dissous à l'état de sulfosels. En opérant ainsi, on parvient à dissoudre plus complètement les sulfures de tellure et d'antimoine, qu'en employant l'ammoniaque et le sulfhydrate.

Le précipité est séparé par filtration, et lavé avec de l'eau chargée de sulfhydrate; on traite ce précipité de sulfures comme il sera indiqué plus tard, pour la séparation et le dosage des métaux qu'il peut contenir.

La liqueur contenant les sulfures est acidifiée par l'acide chlorhydrique étendu; les sulfures de tellure, d'antimoine et d'or se précipitent, mélangés avec le soufre qui provient de la décomposition du sulfhydrate.

Les sulfures bien lavés sont traités par l'eau régale peu azotique; on ajoute une petite quantité d'acide tartrique, on étend d'eau et on filtre. Dans cette dissolution, qui renferme l'or, l'antimoine et le tellure, on précipite l'or et le tellure à l'état métallique par l'action de l'acide sulfureux; l'antimoine n'est pas précipité, on le dose par les procédés qui seront exposés dans la seconde partie de cet ouvrage.

Le précipité d'or et de tellure est ensuite traité par l'acide azotique, qui laisse l'or indissous; la dissolution est évaporée à sec, de manière à expulser entièrement l'acide azotique. Le résidu de l'évaporation est dissous dans l'acide chlorhydrique, et de cette liqueur le tellure est précipité par l'acide sulfureux. Son dosage n'est pas très-exact, car on en perd, ou du moins on est exposé à en perdre un peu, dans toutes les opérations.

La détermination des deux métaux précieux laisse également à désirer; on est obligé de séparer l'argent à l'état de chlorure dans une liqueur chlorhydrique notablement acide, et de ne pas laisser refroidir cette liqueur avant de la filtrer. Sans ces précautions, le chlorure d'argent ne serait pas pur, il contiendrait un peu de chlorure de plomb, et même une faible quantité d'antimoniate de plomb. Mais dans ces conditions, liqueur assez fortement acide et chaude, le chlorure d'argent n'est pas complètement insoluble, et on doit trouver un peu moins d'argent que n'en contient réellement le minéral. L'or est dosé à l'état métal-

lique, après plusieurs opérations dans lesquelles on est exposé à des pertes de métal. Il est toujours utile de vérifier les deux dosages au moyen d'un essai fait par la voie sèche, dans lequel on peut atteindre, principalement pour l'or, une exactitude plus grande que celle qu'il est permis d'espérer par les opérations de la voie humide.

TELLURE DE PLOMB. — Ce minéral a été rapporté par M. G. Rose de la mine de Sawodinski (Altai); il se présente en masses compactes, facilement clivables dans trois directions; il est blanc, et son éclat n'est pas franchement métallique; les analyses qui ont été faites ont démontré le mélange d'une petite quantité de tellure d'argent. Le tellure de plomb se rapporte à la formule $PbTe$; il est donc analogue, pour sa composition chimique, au sulfure et au sélénure de plomb.

TELLURE DE BISMUTH. — Cette espèce minérale a été trouvée dans plusieurs localités: en Norwége, au Brésil, en Hongrie, en Angleterre; elle se présente en lames hexaèdres, ou en petites masses lamelleuses; sa couleur est le gris d'acier, son éclat est métallique.

Le tellure de bismuth est accompagné de sulfure et de sélénure du même métal; quelques-uns des échantillons analysés contiennent une certaine quantité d'argent.

Nous donnerons les résultats des analyses de plusieurs échantillons :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Tellure.....	34,60	36,05	29,74	15,93
Bismuth.....	60,00	58,30	61,15	79,15
Soufre.....	4,80	4,32	2,33	3,15
Sélénium.....	traces	0,75	»	1,48
Argent.....	»	»	2,07	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,40	99,42	95,29	99,71

Les deux analyses (1) et (2) ont été faites sur des échantillons provenant de Norwége; les résultats portés sous les chiffres (3) et (4) se rapportent à des échantillons pris dans les mines de Hongrie et du Brésil.

Analyse. — L'analyse du tellure de bismuth, mélangé de sélénure, peut être faite de la manière suivante :

Le minéral porphyrisé est mis en suspension dans une dissolution un peu concentrée de potasse pure, et attaqué par le chlore ; l'action est rapide, elle produit : de l'oxyde de bismuth, qui reste insoluble ; et des acides du soufre, du sélénium et du tellure, qui se dissolvent dans la liqueur alcaline. L'argent, lorsque l'échantillon en contient, n'est pas dissous et il se trouve avec l'oxyde de bismuth.

Lorsque l'action du chlore paraît terminée, on étend de beaucoup d'eau, on filtre et on lave longtemps l'oxyde de bismuth à l'eau bouillante. La partie indissoute, recueillie sur le filtre, est séchée et pesée. Son poids donne le dosage exact du bismuth lorsque le minéral ne renferme pas une proportion appréciable d'argent ; dans le cas contraire, il faut traiter cette matière comme nous l'indiquerons au chapitre du bismuth, pour la séparation et le dosage des deux métaux ; nous dirons seulement ici qu'il est nécessaire de vérifier le dosage de l'argent par un essai spécial, fait par voie sèche.

Pour le dosage du soufre, du sélénium et du tellure, la dissolution alcaline, très-étendue à cause des lavages prolongés de l'oxyde de bismuth, est divisée en deux parties égales : l'une d'elles est consacrée au dosage du soufre, l'autre à la détermination du sélénium et du tellure. Nous n'avons à présenter ici quelques détails que sur le dosage du soufre ; quant à la détermination du sélénium et du tellure, nous renvoyons les lecteurs à ce qui a été dit précédemment à l'article de l'acide tellurique.

Le soufre doit être dosé à l'état de sulfate de baryte, mais ce dosage exige des précautions spéciales, en raison de la présence de l'acide sélénique et de l'acide tellurique dans la liqueur alcaline qui renferme l'acide sulfurique. On acidifie faiblement cette dissolution par l'acide chlorhydrique, on précipite à froid par le chlorure de barium ; le précipité, lavé très-longtemps à froid avec de l'eau acidulée, contient encore du séléniate et même un peu de tellurate de baryte ; on le fait sécher, on le porphyrise et on le traite successivement par l'acide azotique de force moyenne, qui dissout les dernières parties du tellure, et par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui décompose le séléniate. Après avoir décomposé le séléniate, on étend de beaucoup d'eau ; le sulfate de baryte reste seul insoluble, il est assez pur pour que son poids puisse servir à calculer la proportion du soufre.

On est obligé d'opérer comme nous venons de l'indiquer, et d'enlever au sulfate de baryte impur, précipité par le chlorure de barium, d'abord le tellurate et ensuite le séléniate, par suite des propriétés des sels formés avec la baryte par les acides du sélénium et du tellure. Pour le tellure, c'est le tellurate de baryte qu'il est possible de dissoudre dans les acides étendus ; le tellurite est beaucoup moins facile à dissoudre ; pour le sélénium, au contraire, le séléniate est peu soluble dans les acides étendus, le sélénite peut se dissoudre assez facilement.

Nous observerons encore que, le sulfate de baryte n'étant pas complètement insoluble dans l'acide azotique, même étendu, le dosage du soufre ne peut pas être très-exact ; le minéral doit en contenir une proportion un peu plus grande que celle indiquée par l'analyse.

CHAPITRE VIII

ARSENIC. $As = 940,08$.

L'arsenic est volatil à une température peu élevée, et facilement distillable ; ses vapeurs répandent une odeur d'ail extrêmement forte et tout à fait caractéristique. Il a des affinités très-énergiques et il se combine directement, à froid ou à l'aide de la chaleur, avec l'oxygène, avec le soufre, le chlore, le brome, l'iode, et avec la plupart des métaux. Il ne se combine avec l'hydrogène que lorsqu'un des deux corps est à l'état naissant ; l'hydrogène arsenié, remarquable par son odeur, par ses propriétés délétères et sa facile décomposition par la chaleur, est presque toujours obtenu mélangé avec de l'hydrogène libre.

L'arsenic est inattaquable par les acides non oxydants ; il est aisément dissous par l'acide azotique, qui le transforme en acide arsénique, et par l'eau régale, qui donne un mélange d'acide arsenieux et d'acide arsénique. Il est oxydé très-facilement, par voie humide, par le chlore en présence des alcalis ; cette action produit toujours de l'acide arsénique. Les réactifs oxydants de la voie sèche, le nitre avec les alcalis ou avec les carbonates alcalins, le font également passer à l'état d'acide arsénique. Les persulfures alcalins l'attaquent avec facilité, par voie sèche et par voie humide, et produisent des sulfosels solubles dans l'eau.

L'arsenic existe en assez grande abondance dans la nature ; il ne forme qu'un très-petit nombre d'espèces minérales dans lesquelles il puisse être considéré comme le corps principal, mais il entre dans la composition de divers minerais et minéraux : la pyrite arsenicale, les cuivres gris, les minerais de cobalt et de nickel, etc., en sorte que dans les laboratoires on a très-fréquemment à constater sa présence et à le doser.

Chalumeau. — L'arsenic se reconnaît aisément au chalumeau à l'odeur d'ail qui se produit quand on chauffe, à la flamme intérieure et sur le charbon, une matière arsenicale oxydée, seule ou

mélangée avec un peu de soude. Lorsqu'il s'agit d'une matière non oxydée, contenant beaucoup d'arsenic, on peut encore opérer de la même manière; mais quand on cherche à reconnaître la présence d'une très-petite quantité d'arsenic, il faut chauffer la matière proposée avec de la soude, d'abord à la flamme extérieure, pour acidifier l'arsenic, et ensuite à la flamme intérieure et sur le charbon; c'est dans cette seconde partie de l'expérience que se développe l'odeur alliagée.

Du reste, il est presque toujours possible de reconnaître à leurs caractères minéralogiques les minéraux et les minerais qui renferment de l'arsenic en forte proportion; il n'est utile de recourir à des opérations chimiques que lorsqu'il s'agit de constater des traces, ou de très-petites quantités, d'arsenic dans des matières minérales ou organiques.

Pour les substances minérales oxydées, il est très-commode d'appliquer à la recherche qualitative de l'arsenic le procédé suivant; on fait un mélange intime de la matière proposée avec du cyanure de potassium et du carbonate de soude; on l'introduit dans une boule de verre soudée à un tube, également en verre, et long d'environ 0^m,15. On chauffe la boule à la lampe en tenant le tube presque horizontal; le cyanure agit comme réductif, une partie de l'arsenic se sublime et vient se condenser sur les parois du tube en un anneau brun, dont l'éclat miroitant est tout à fait caractéristique.

Dans les analyses des matières minérales qui contiennent de très-petites quantités d'arsenic, on emploie presque toujours l'*appareil de Marsh*, pour constater la présence, et en même temps pour évaluer entre certaines limites la proportion de l'arsenic. Les opérations sont plus longues, elles sont souvent délicates, mais la possibilité d'évaluer approximativement l'arsenic fait préférer cet appareil à l'emploi du chalumeau et du tube à boule. Nous décrirons l'appareil de Marsh à l'article du dosage de l'arsenic.

§ 1. — Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène.

L'arsenic ne forme avec l'oxygène que deux composés, l'acide arsenieux et l'acide arsénique. Le premier est un acide faible, le second un acide assez énergique.

L'acide arsenieux est le produit de la combustion de l'arsenic dans l'air ou dans l'oxygène ; on l'obtient dans l'industrie en masses cristallines ou même en beaux cristaux, et en masses vitreuses, par le grillage de divers minerais métalliques. Il se présente sous deux états isomériques : *vitreux* et *blanc* ; mais, au point de vue des analyses, il n'y a pas lieu de s'arrêter aux différences de propriétés chimiques qui répondent à ces deux états. L'acide arsenieux est indécomposable par la chaleur et facilement volatilisable, lentement soluble dans l'eau, un peu plus rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est réduit avec facilité par le charbon, par l'hydrogène, etc. L'hydrogène à l'état naissant le réduit à la température ordinaire en produisant de l'eau et de l'hydrogène arsenié. C'est un dangereux poison.

L'acide arsénique est un poison bien moins actif, quoiqu'il soit beaucoup plus soluble ; il est décomposé par la chaleur et ramené à l'état d'acide arsenieux ; la réduction à l'état d'acide arsenieux est produite, par voie humide, par l'acide sulfureux et par un certain nombre de réductifs. L'hydrogène naissant le transforme en hydrogène arsenié, mais cette action se fait avec plus de lenteur que celle du même réductif sur l'acide arsenieux ; si on suppose les deux acides placés, dans des conditions identiques, en contact avec l'hydrogène à l'état naissant, la proportion d'hydrogène arsenié, produit dans un temps donné, est bien plus faible pour l'acide arsénique que pour l'acide arsenieux. C'est un point qu'il ne faut pas perdre de vue quand on se sert de l'appareil de Marsh dans le but d'évaluer de très-petites quantités d'arsenic.

ACIDE ARSENIQUE. AsO_3 .

La composition de l'acide arsenieux est la suivante :

Arsenic.	75,81
Oxygène.....	24,19
	100,00

L'acide arsenieux en dissolution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, est lentement, mais complètement transformé en sulfure par l'hydrogène sulfuré ; la composition du précipité répond à la formule AsS^3 , quand on a pris les précautions néces-

saires pour empêcher le contact de l'air ; il est mélangé d'un peu de soufre libre, provenant de l'action de l'air sur l'hydrogène sulfuré, quand on opère dans les conditions les plus ordinaires, dans une fiole ouverte.

La précipitation complète a lieu même en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, le sulfure d'arsenic étant à peu près inattaquable par cet acide ; mais il faut toujours un temps considérable, plusieurs jours, pour transformer entièrement en sulfure un poids un peu fort d'acide arsenieux. Cette lenteur dans la précipitation par l'hydrogène sulfuré doit faire éviter autant que possible d'employer l'hydrogène sulfuré, dans les opérations analytiques, comme agent de sulfuration de l'arsenic. On se sert habituellement de l'ammoniaque et du sulfhydrate, dont l'action est très-rapide ; le sulfhydrate en petit excès dissout aisément le sulfure d'arsenic ; on précipite ce dernier en acidifiant la liqueur par l'acide chlorhydrique ; on doit laver longtemps à l'eau bouillante le sulfure ainsi précipité, pour lui enlever le sel ammoniac dont il est imprégné.

CARACTÈRES DES ARSÉNITES. — L'acide arsenieux ne décompose les carbonates qu'à l'aide de la chaleur, et la plupart des arsénites sont décomposés par l'acide acétique ; ils le sont tous et très-facilement par l'acide sulfurique, par l'acide chlorhydrique et par tous les acides un peu énergiques ; à l'aide de la chaleur, l'acide azotique déplace l'acide arsenieux et le transforme en acide arsénique. L'acide acétique étendu dissout lui-même presque tous les arsénites ; on ne peut guère citer que le sel d'oxydure de mercure qui soit insoluble dans l'acide acétique. Lorsqu'on opère dans des dissolutions concentrées, et qu'on verse progressivement l'acide chlorhydrique ou tout autre acide un peu fort, on obtient un véritable précipité d'acide arsenieux, qui se dissout quand on ajoute un excès suffisant de l'acide employé pour la décomposition.

L'acide arsenieux se combine directement avec la plupart des oxydes hydratés, et forme plusieurs séries de sels ; on considère comme neutres ceux qui répondent à la formule $As O^3 + 2RO$: ce sont les arsénites basiques que l'on obtient généralement dans les analyses.

Les arsénites alcalins, neutres ou basiques, sont solubles dans

l'eau ; tous les autres arsénites sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans les acides étendus. Les arsénites neutres insolubles dans l'eau peuvent se dissoudre, en totalité ou seulement en partie, dans un grand nombre de dissolutions salines, notamment dans les sels ammoniacaux, dans les chlorures alcalins, dans les chlorures métalliques : les arsénites basiques sont généralement beaucoup moins solubles que les sels neutres dans ces dissolutions. Ainsi, par exemple, dans une dissolution chlorhydrique contenant de l'acide arsenieux et de l'alumine ou du peroxyde de fer en excès, l'ammoniaque précipite complètement l'acide arsenieux avec l'alumine ou avec le peroxyde de fer, il n'en reste pas la plus faible trace dans la liqueur ammoniacale, bien que cette liqueur renferme beaucoup de sel ammoniac. Si au contraire l'acide arsenieux est, relativement à la base, soit en excès, soit dans la proportion qui répondrait à un arsénite neutre, l'ammoniaque ne précipite pas la totalité de ce composé ; la liqueur ammoniacale contient non-seulement de l'acide arsenieux, mais encore une quantité fort appréciable de l'alumine ou du peroxyde de fer.

Les arsénites neutres de baryte et de strontiane, insolubles dans l'eau, se dissolvent en partie dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux. L'arsénite de magnésie est peu soluble dans l'eau, mais entièrement soluble dans les sels ammoniacaux. Les arsénites de chaux et d'oxydure de mercure paraissent très-peu solubles dans les dissolutions salines, cependant on ne peut pas considérer cette insolubilité comme absolue, principalement pour l'arsénite neutre de chaux.

Le peroxyde de fer hydraté, et encore humide, précipite complètement l'acide arsenieux de sa dissolution dans l'eau ; l'alumine hydratée, et probablement plusieurs oxydes métalliques, employés en excès suffisant, exercent la même action.

Les arsénites insolubles, ou peu solubles dans l'eau, ne sont complètement décomposés par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins, ni par fusion, ni par ébullition prolongée dans une dissolution concentrée. Les alcalis et les carbonates enlèvent aux terres alcalines, aux terres et aux oxydes métalliques, une portion de l'acide arsenieux qui leur est combiné, mais il en reste avec l'oxyde insoluble une certaine proportion : elle est variable avec la nature de cet oxyde, avec la quantité d'alcali ou de

carbonate employée, avec la température à laquelle on opère, avec le degré de concentration de la dissolution alcaline.

L'hydrogène sulfuré transforme rapidement en sulfosels solubles les arsénites alcalins dissous dans l'eau ; en acidifiant ensuite par l'acide chlorhydrique, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure jaune, floconneux, difficile à laver, aisément soluble dans les alcalis caustiques, dans l'ammoniaque, dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

La dissolution du sulfure d'arsenic dans un alcali contient de l'arsénite et du sulfo-arsénite ; si on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité de sulfure d'arsenic, mais il reste presque toujours un peu d'acide arsenieux en dissolution. Ce fait peut s'expliquer aisément : l'acide chlorhydrique décompose le sulfure alcalin avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; une partie du gaz s'échappe de la dissolution, une partie seulement agit sur l'acide arsenieux déplacé par l'acide chlorhydrique.

L'hydrogène sulfuré se comporte avec les dissolutions chlorhydriques des arsénites comme avec l'acide arsenieux dissous dans ce même acide ; il précipite très-lentement l'arsenic à l'état de sulfure ; le précipité est accompagné de sulfures métalliques quand la liqueur renferme des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. En général, il paraît y avoir seulement mélange des sulfures ainsi obtenus, cependant il n'est pas impossible qu'il y ait dans certains cas une véritable combinaison entre le sulfure d'arsenic et le sulfure métallique ; par exemple, l'hydrogène sulfuré précipite complètement le zinc à l'état de sulfure d'une dissolution chlorhydrique qui renferme un petit excès d'acide arsenieux, tandis qu'en l'absence de l'arsenic la précipitation du zinc est seulement partielle.

Le zinc précipite l'arsenic sous forme d'une poudre noire dans les dissolutions chlorhydriques de l'acide arsenieux et des arsénites ; l'action est lente ; quand elle est terminée, la liqueur ne contient plus d'arsenic, et cependant la totalité de ce métalloïde ne se trouve pas dans le précipité : cela tient à ce que l'hydrogène, que produit le zinc en décomposant l'eau de la liqueur acide, entraîne une certaine quantité d'arsenic à l'état d'hydrogène arsenié.

L'acide arsenieux, libre ou combiné, en dissolution, décolore immédiatement le permanganate de potasse ; il réduit également

avec facilité l'acide chromique des chromates alcalins. Ces réactions peuvent être employées pour l'évaluation de la quantité d'acide arsenieux contenue dans une dissolution. Les arsénites insolubles agissent beaucoup plus lentement sur le permanganate et sur les chromates.

Les matières organiques exercent une grande influence sur l'insolubilité des arsénites; elles rendent en général plus lente et plus incomplète la précipitation de l'acide arsenieux des dissolutions d'arsénites alcalins par les sels de chaux, de baryte, etc. Ces matières ne gênent en aucune façon la précipitation de l'arsenic à l'état de sulfure.

ACIDE ARSÉNIQUE. AsO_5 .

L'acide arsénique anhydre contient :

Arsenic.....	65,28
Oxygène.....	34,72
	<hr/>
	100,00

L'acide arsénique est très-soluble dans l'eau, et se combine avec elle probablement dans plusieurs proportions; il est bien loin d'avoir pour l'eau, la même affinité que l'acide phosphorique. Il est décomposable par la chaleur en acide arsenieux et en oxygène: en présence de l'eau, il est très-stable et n'est réduit que lentement par l'hydrogène naissant.

Il est décomposé, mais avec lenteur, par l'acide chlorhydrique concentré; il se dégage du chlore, et l'acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsenieux. L'action est difficilement complète, à moins qu'on n'évapore presque jusqu'à sec, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique. Quand il s'agit de doser l'arsenic, il ne faut jamais chauffer pendant longtemps à une température voisine de 100 degrés, et encore bien moins évaporer à sec une dissolution chlorhydrique, parce qu'il y a toujours une proportion appréciable d'arsenic entraînée par les vapeurs acides. Il suit de là que la réduction de l'acide arsénique à l'état d'acide arsenieux ne doit jamais être faite dans les analyses par l'acide chlorhydrique seul; il faut faire agir, en même temps que cet

acide, un réductif un peu énergique, par exemple l'acide sulfureux. On opère cette réduction de la manière suivante :

On ajoute un excès d'acide chlorhydrique à la dissolution qui renferme l'acide arsénique, on fait arriver un courant d'acide sulfureux ; on bouche la fiole, et on laisse en repos pendant deux ou trois jours ; pendant ce temps, on a soin de vérifier que l'acide sulfureux est toujours en excès, et d'en faire arriver encore dans le cas où l'odeur sulfureuse ne paraît pas très-forte. Après cette action prolongée, on est certain que la liqueur ne renferme plus d'acide arsénique, on chasse l'acide sulfureux à une douce chaleur, et on procède immédiatement aux opérations de l'analyse.

L'hydrogène sulfuré agit lentement, comme réductif, sur l'acide arsénique et le ramène d'abord à l'état d'acide arsenieux ; cette action est accompagnée d'un dépôt de soufre ; l'hydrogène sulfuré agit ensuite comme sulfurant sur l'acide arsenieux et précipite du sulfure d'arsenic. Il faut un temps tellement long, pour que ces deux actions successives soient terminées, qu'on peut dire que par l'hydrogène sulfuré on n'arrive jamais à précipiter complètement l'arsenic de l'acide arsénique. La sulfuration, quand il est nécessaire de la produire, doit être faite par le procédé que nous avons déjà indiqué pour l'acide arsenieux, par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et décomposition du sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique.

Le sulfure ainsi obtenu doit avoir une composition analogue à celle de l'acide arsénique AsS^5 ; il est toujours mélangé d'une certaine quantité de soufre en excès ; il a les mêmes propriétés que le sulfure, AsS^3 ; il est très-soluble dans les alcalis, dans l'ammoniaque, dans les carbonates alcalins, dans les sulfures alcalins et dans le sulfhydrate d'ammoniaque. De toutes ces dissolutions les acides non oxydants précipitent du sulfure d'arsenic ; la précipitation est complète quand on a dissous le sulfure d'arsenic dans les sulfures alcalins ; elle peut n'être que partielle quand on l'a dissous dans les alcalis ou dans l'ammoniaque.

CHARACTÈRES DES ARSÉNIATES¹.—L'acide arsénique, en dissolution

¹ Les caractères des arséniates présentent l'analogie la plus grande avec ceux des phosphates : nous ne donnons dans ce chapitre qu'une partie des caractères communs aux deux séries de sels, et nous insistons plus particulièrement sur les propriétés que possèdent plus spécialement les arséniates. Les détails dans lesquels nous entrerons au sujet des phosphates compléteront les indications que nous donnons ici.

même très-étendue, décompose aisément les carbonates, et n'est déplacé de ses combinaisons avec les bases que par les acides forts ; il forme plusieurs séries de sels, dont la composition est analogue à celle des phosphates. On considère comme basiques ceux qui répondent à la formule $AsO^3 + 3RO$; les arsénates qu'on prépare avec le plus de facilité contiennent seulement 2 équivalents de base et 1 équivalent d'eau ; et enfin les arsénates acides contiennent 1 équivalent d'acide et 1 équivalent de base.

Les arsénates alcalins sont les seuls qui soient nettement solubles dans l'eau ; les autres arsénates à deux ou trois équivalents de base sont insolubles ou très-peu solubles dans l'eau ; ils sont en général plus ou moins solubles dans les acides et dans les dissolutions salines, et à cet égard ils se comportent à très-peu près comme les arsénites. L'acide arsénique contenu dans une dissolution qui renferme des oxydes métalliques ou de l'alumine n'est complètement précipité par l'ammoniaque que dans le cas où l'oxyde, précipitable lui-même par cet alcali, est en très-grand excès relativement à l'acide arsénique.

L'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque est à peu près insoluble dans les sels ammoniacaux ; c'est là un des caractères qui rapprochent beaucoup l'acide arsénique de l'acide phosphorique, et qui permettent de distinguer l'acide arsénique de l'acide arsenieux.

L'acide chlorhydrique étendu dissout la plupart des arsénates insolubles dans l'eau, et de plus il décompose l'acide arsénique, en produisant du chlore, toutes les fois qu'on chauffe la dissolution dans laquelle on fait agir l'acide chlorhydrique. L'acide concentré décompose tous les arsénates et donne un dégagement de chlore, même à la température ordinaire.

La plupart des arsénates insolubles dans l'eau se dissolvent en partie dans l'acide acétique : l'arséniate de sesqui-oxyde d'uranium $AsO^3 + 2U^2O^3 + Ag$ ne paraît pas se dissoudre en proportion appréciable dans cet acide ; mais ce sel passe à travers les filtres, et par suite il est impossible d'utiliser son insolubilité.

Les arsénates alcalins en dissolution sont transformés en sulfosels solubles par l'hydrogène sulfuré ; ce réactif agit sur les arsénates insolubles dans l'eau, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, absolument de la même manière que sur l'acide arsénique. En traitant les dissolutions chlorhydriques des arsénates

métalliques, par l'hydrogène sulfuré d'abord, et ensuite par l'ammoniaque, ou bien par l'ammoniaque et le sulfhydrate, on obtient rapidement la sulfuration complète de l'arsenic et des métaux; le sulfure d'arsenic est dissous à l'état de sulfosel.

Les arséniates des terres alcalines opposent à la sulfuration de l'arsenic des difficultés assez grandes, cependant on parvient encore à transformer tout l'arsenic en sulfosel ammoniacal soluble en prenant les précautions suivantes :

On fait arriver un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré dans la dissolution chlorhydrique de l'arséniate alcalin-terreux, et on sature peu à peu l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque, en ayant soin que l'hydrogène sulfuré soit toujours en très-grand excès. Lorsque la saturation de l'acide par l'ammoniaque ne donne aucun précipité, on est certain d'avoir réussi la sulfuration de l'arsenic, on peut le précipiter à l'état de sulfure en acidifiant de nouveau la liqueur par l'acide chlorhydrique. S'il se produit au contraire un précipité blanc quand on verse l'ammoniaque, c'est une preuve qu'on a employé trop tôt l'ammoniaque; le précipité contient de l'arsenic à l'état d'arséniate, et on ne parvient pas à le sulfurer en prolongeant l'action de l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé ne réussit pas avec l'arséniate d'alumine, et en général avec les arséniates de toutes les bases qui sont précipitées par l'ammoniaque à l'état d'oxydes, en présence de l'hydrogène sulfuré; l'oxyde précipité entraîne toujours une certaine proportion d'acide arsénique, qu'il est impossible de faire passer à l'état de sulfure. Tout ce qui vient d'être dit pour l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates s'applique également aux arsénites.

Les arséniates insolubles ne sont pas complètement décomposés par fusion avec les alcalis caustiques et avec les carbonates alcalins; ils sont décomposés en partie, mais jamais en totalité, quand on les soumet à une ébullition prolongée dans une dissolution concentrée de carbonates alcalins ou d'alcalis caustiques. La proportion d'acide arsénique qui reste combinée avec l'oxyde indissous est variable avec la nature de cet oxyde, et avec les conditions dans lesquelles on opère, mais elle est très-rarement négligeable.

L'acide arsénique et les arséniates n'agissent pas comme réductifs sur les dissolutions de permanganate de potasse et de chro-

mates alcalins, et ne les décolorent pas, comme le font l'acide arsenieux et les arsénites.

ACIDE ARSENIEX ET ACIDE ARSÉNIQUE. — Il peut être utile, dans des recherches scientifiques, de distinguer à quel état d'oxydation se trouve l'arsenic dans une matière minérale oxydée, dans laquelle on a constaté la présence de l'arsenic soit au chalumeau, soit dans le tube à boule, soit à l'aide de l'appareil de Marsh. La question est facile à résoudre lorsque la matière est soluble dans l'eau, et quand elle renferme une forte proportion d'arsenic ; elle présente, au contraire, des difficultés très-grandes quand il s'agit de substances métalliques ne renfermant qu'une très-petite quantité d'arsenic. Il est vrai que, dans ce dernier cas, on n'a généralement aucun intérêt à savoir à quel état entre l'arsenic ; il suffit de constater sa présence et d'évaluer sa proportion.

Considérons seulement le premier cas. On constate la présence des deux acides de l'arsenic en opérant de la manière suivante : on dissout une partie de la matière proposée dans une petite quantité d'eau, on fait chauffer à environ 60 degrés, et on traite par l'acide chlorhydrique un peu concentré ; s'il se dégage du chlore, on est certain que la matière contient de l'acide arsénique. Mais la sensibilité de ce caractère repose uniquement sur la faculté qu'a l'opérateur de distinguer l'odeur du chlore de celle de l'acide chlorhydrique, dont les vapeurs sont très-piquantes à la température à laquelle on doit opérer pour décomposer l'acide arsénique. Ce caractère ne convient donc que pour des substances qui contiennent une quantité notable d'acide arsénique.

La présence de l'acide arsenieux peut être constatée avec plus de certitude ; on dissout dans l'eau une certaine quantité de la matière proposée, on l'acidifie très-légèrement, et à froid, par l'acide sulfurique, on verse ensuite dans la liqueur une dissolution très-étendue de permanganate de potasse. S'il y a décoloration de cette dissolution, on est certain de la présence de l'acide arsenieux ; on peut même évaluer approximativement la proportion de cet acide, d'après le volume de permanganate qui peut être décoloré. Ce procédé est extrêmement sensible et peut indiquer des traces d'acide arsenieux.

Les dissolutions *neutres* d'arséniates et d'arsénites alcalins donnent, avec l'azotate d'argent, des précipités bruns et jaunes : la

différence de coloration permet de reconnaître, dans quelques cas spéciaux, lequel des deux acides de l'arsenic est contenu dans une matière saline. Ce caractère distinctif ne peut servir que pour des sels rigoureusement neutres. En opérant sur des sels basiques, ou sur des sels acides, on n'obtiendrait aucune indication ; en effet, avec les sels acides il ne se forme pas de précipité, ou bien la précipitation est partielle, et l'arséniate et l'arsénite d'argent ont à peu près la même teinte blanchâtre ; avec les sels basiques, le précipité produit par les arsénites est presque aussi brun que celui donné par les arséniates.

Enfin, dans le cas même des sels neutres, qui peuvent être des mélanges d'arsénites et d'arséniates, la couleur du précipité n'est pas un caractère assez sensible pour qu'on puisse reconnaître une petite quantité d'acide arsenieux en présence de beaucoup d'acide arsénique, ou très-peu d'acide arsénique dans des sels contenant une forte proportion d'acide arsenieux. Du reste, il est bon d'observer que dans les analyses on n'a presque jamais des dissolutions rigoureusement neutres : le caractère dont nous venons de parler est donc très-rarement applicable.

Dans une liqueur acidifiée par l'acide acétique, l'acétate d'urane donne un précipité jaunâtre avec les arséniates, et ne donne aucun précipité avec les arsénites. Cette réaction ne peut servir que pour démontrer la présence de l'acide arsénique ; celle de l'acide arsenieux serait ensuite difficile à constater.

Les arsénites et les arséniates, dissous dans l'acide chlorhydrique très-étendu, ne se comportent pas de la même manière quand on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution : avec les arsénites on obtient presque immédiatement un précipité jaune de sulfure d'arsenic, facile à reconnaître à sa couleur et à son aspect, tandis qu'avec les arséniates on n'a pendant un temps assez long qu'un dépôt de soufre très-divisé et presque blanc. Ce caractère peut servir quelquefois à reconnaître lequel des deux acides de l'arsenic se trouve dans une matière minérale proposée ; mais quand cette matière contient de l'acide arsenieux, le mode d'action de l'hydrogène sulfuré ne peut pas indiquer la présence de l'acide arsénique.

§ 2. — Dosage de l'arsenic.

Il est presque toujours inutile de déterminer à quel état se trouve l'arsenic dans une substance minérale soumise à l'analyse; l'examen minéralogique donne à ce sujet des indications qui suffisent dans la plupart des cas; on a seulement à évaluer aussi exactement que possible la proportion de l'arsenic. Nous allons d'abord nous occuper de cette question; nous indiquerons ensuite comment on doit procéder pour déterminer l'acide arsenieux et l'acide arsénique dans les substances qui contiennent ces deux acides.

Supposons d'abord qu'il s'agisse d'évaluer une quantité un peu forte d'arsenic dans un minerai qui ne contient pas de nickel, et dont les gangues ne renferment pas, ou au moins ne laissent pas dissoudre par les acides, des terres alcalines et des terres. C'est là un des cas les plus simples qui puissent se présenter.

Première
méthode.

On attaque le minerai par l'eau régale, ou par l'acide chlorhydrique s'il ne renferme que des composés oxydés; on étend d'eau et on sépare par filtration les gangues insolubles. Dans la liqueur acide on verse de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque en grand excès, on agite vivement pendant quelques instants, puis on bouche la fiole, et on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

Après ce temps, les sulfures métalliques insolubles dans le sulfhydrate sont complètement rassemblés au fond de la fiole; on décante la liqueur et on la remplace par de l'eau chargée de sulfhydrate; on continue ces lavages par décantation pendant plusieurs jours de suite. Ce n'est, assez souvent, qu'après sept ou huit décantations successives qu'on peut considérer les sulfures insolubles comme parfaitement débarrassés du sulfosel d'arsenic, dont ils sont imprégnés au moment de leur précipitation: on achève le lavage sur le filtre.

Toutes les liqueurs décantées sont réunies, elles contiennent l'arsenic à l'état de sulfosel, et de plus un très-grand excès de sulfhydrate; on acidifie progressivement par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite le sulfure d'arsenic, toujours mélangé d'une très-grande quantité de soufre. Le soufre est très-divisé

et reste en partie en suspension dans la liqueur : il faut le rassembler en faisant chauffer longtemps.

Le mélange, soufre et sulfure d'arsenic, est imprégné de sels ammoniacaux, qu'on ne peut lui enlever que par des lavages par décantation. Mais là se présente fréquemment une difficulté : il y a presque toujours quelques petites pellicules jaunes à la surface de la liqueur claire; ces pellicules ne sont souvent que du soufre, mais elles peuvent retenir une petite quantité de sulfure d'arsenic, et il est prudent de ne pas les perdre dans les décantations. On arrive à ce résultat en décantant la liqueur à l'aide d'un siphon à pointe effilée, et en la faisant passer à travers le filtre, pesé d'avance, sur lequel on recevra plus tard le précipité.

Le sulfure d'arsenic est très-poreux, il est produit dans un liquide qui renferme beaucoup de sels ammoniacaux; pour ces deux motifs son lavage est long et difficile; il faut encore faire de sept à huit décantations successives pour lui enlever la totalité des sels ammoniacaux. Quand on pense l'avoir suffisamment lavé, on le fait passer sur le filtre pesé d'avance, et on lave encore à l'eau chaude. On peut admettre que le lavage est terminé quand l'eau qui passe à travers le filtre ne produit plus aucun trouble dans une dissolution étendue et un peu acide d'azotate d'argent.

Nous ferons observer à ce sujet qu'il ne faut pas se borner à essayer quelques gouttes de l'eau de lavage, et qu'il est indispensable de traiter par l'azotate d'argent un volume un peu considérable du liquide qui passe à travers le filtre. En effet, l'eau qui est lancée sur le filtre par la pissette passe rapidement à travers le précipité, et n'a le temps de dissoudre qu'une faible partie des sels solubles; vers la fin du lavage, alors que le sulfure d'arsenic ne retient plus que très-peu de sels ammoniacaux, la quantité de ces sels solubles qui se dissout dans quelques minutes est extrêmement faible; celle que renferment quelques gouttes de l'eau de lavage est à peu près impondérable; elle ne peut pas être accusée par le réactif employé pour reconnaître si le sulfure d'arsenic est complètement lavé. Cette observation s'applique au lavage de tous les précipités.

Quand on est certain d'avoir sur le filtre le soufre et le sulfure d'arsenic entièrement débarrassés des sels ammoniacaux, on fait sécher le filtre et le précipité dans une capsule de porcelaine, soit

à la température de 100 degrés, soit sous la cloche de la machine pneumatique, et on pèse. La dessiccation et la pesée sont assez délicates, parce que le sulfure d'arsenic est encore plus hygrométrique que le papier. On doit considérer le poids comme exact seulement quand deux pesées successives, faites à plusieurs heures d'intervalle, donnent identiquement le même poids.

En retranchant du nombre obtenu le poids du filtre seul, on a, par différence, le poids du mélange, soufre et sulfure d'arsenic. Dans ce mélange on dose exactement le soufre, ce qui permet de conclure la proportion de l'arsenic. Le poids du soufre et du sulfure d'arsenic est souvent trop considérable pour qu'on puisse employer la totalité pour le dosage du soufre; il faut séparer le précipité du papier, rendre aussi homogène que possible le mélange du sulfure d'arsenic avec le soufre libre, en le triturant longtemps dans un mortier d'agate, faire sécher de nouveau, peser 1 gramme de cette matière, et déterminer le soufre contenu.

Pour doser le soufre avec exactitude, on dissout cette partie du mélange dans la potasse pure, et, quand la dissolution est complète, on détermine par le chlore l'oxydation du soufre et de l'arsenic : on opère ensuite, comme nous l'avons indiqué au chapitre du soufre, la précipitation du sulfate de baryte et sa purification.

Le poids du sulfate de baryte obtenu permet de calculer la proportion de soufre contenue dans 1 gramme du mélange, et de calculer par suite la quantité de soufre, libre et combiné, que renferme le précipité tout entier de soufre et de sulfure d'arsenic. Par différence, on conclut le poids de l'arsenic.

Observations. — En évaluant ainsi l'arsenic par différence, on ne doit pas espérer une très-grande exactitude, car toutes les erreurs commises dans les pesées du filtre, avec et sans le précipité, et dans le dosage du soufre, se trouvent reportées en entier sur le corps dont il s'agit d'évaluer la proportion.

Nous avons signalé les précautions minutieuses qu'il faut prendre pour laver et pour sécher le sulfure d'arsenic mélangé de soufre, et il est inutile d'insister sur leur nécessité absolue; nous devons seulement faire observer que, malgré les soins les plus minutieux dans toutes les opérations, il est impossible d'éviter quelques erreurs, et qu'elles sont à peu près indépendantes du poids absolu de l'arsenic. Par conséquent, le degré d'exac-

titude, qui peut être obtenu dans l'évaluation de l'arsenic, est relativement d'autant moins grand que la quantité absolue d'arsenic est plus faible.

La méthode que nous venons d'exposer est suffisante pour des minerais qui contiennent une proportion un peu notable d'arsenic, mais elle est en défaut quand il s'agit de matières qui n'en renferment que des traces ou de très-faibles quantités : dans ce cas, en effet, les erreurs commises sont du même ordre, ou même ont une valeur plus grande, que le poids du métalloïde qu'il faut déterminer.

Il n'est pas possible de fixer la limite inférieure à laquelle la méthode précédente cesse d'être applicable aux minerais, et aux substances minérales qui contiennent peu d'arsenic, parce que, suivant la composition de ces matières, on peut faire la recherche de l'arsenic sur un poids plus ou moins fort ; on peut dire seulement d'une manière générale que cette méthode ne donne pas une approximation suffisante quand la teneur en arsenic est inférieure à 1 pour 100.

Minerais contenant du nickel. — Nous ne parlerons pas ici de la détermination de l'arsenic dans les minerais de nickel ; la description de la méthode qu'il convient d'employer sera bien mieux à sa place dans le chapitre spécial du nickel : nous nous occuperons seulement des diverses substances minérales qui renferment de petites quantités de nickel, et nous allons indiquer les modifications qu'il faut apporter au procédé précédent à cause de la présence de ce métal.

En traitant la matière proposée successivement par l'eau régale, l'ammoniaque et le sulfhydrate, on obtient en dissolution la majeure partie ou même la totalité du nickel ; quand ensuite on décompose le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, on précipite le sulfure de nickel avec le sulfure d'arsenic et du soufre libre. Le précipité bien lavé, séché et pesé, contient : soufre, nickel, arsenic. On fait le dosage exact du soufre sur 1 gramme, ce qui permet de calculer la somme des poids du nickel et de l'arsenic. On traite tout le reste du précipité absolument de la même manière que pour le dosage du soufre, par la potasse et le chlore ; le nickel reste seul insoluble à l'état de sesquioxyde, qui retient une proportion à peu près négligeable d'acide arsénique : on pèse le sesqui-oxyde après l'avoir lavé à l'eau bouillante et séché à

100 degrés : on calcule le poids correspondant du métal dans le précipité de soufre et de sulfures, et on a de cette manière tous les éléments nécessaires pour évaluer l'arsenic par différence.

Minerais à gangue de carbonates. — La présence des gangues, telles que le calcaire, la dolomie et le carbonate de baryte, n'empêche pas d'appliquer la méthode précédente, mais elle force à prendre quelques précautions spéciales pour la précipitation des sulfures métalliques.

Les minerais étant attaqués par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique, on étend de beaucoup d'eau, et on fait arriver dans la liqueur un courant très-rapide d'hydrogène sulfuré ; on sature peu à peu par l'ammoniaque, les acides et l'hydrogène sulfuré, en ayant soin que ce dernier réactif soit toujours en excès. En opérant ainsi, on détermine la sulfuration complète des métaux et de l'arsenic ; on parvient à éviter la formation d'arséniate de chaux, de baryte ou de magnésie, qui aurait lieu si on employait pour la sulfuration l'ammoniaque et le sulfhydrate. Toutes les autres parties de l'opération sont faites comme il a été dit précédemment ; les terres alcalines restent dans la dissolution chlorhydrique, de laquelle sont précipités le soufre et le sulfure d'arsenic.

Minerais contenant des silicates d'alumine attaquables par les acides. — Quand les minerais proposés contiennent comme gangue de l'argile, ou d'autres silicates d'alumine, facilement attaquables par les acides, il devient impossible d'appliquer la méthode précédemment exposée. En attaquant par l'eau régale, on aurait en dissolution une certaine quantité d'alumine et de silice : les sulfures métalliques, précipités soit par l'ammoniaque et le sulfhydrate, soit par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, seraient mélangés de sous-arséniate d'alumine ; une partie seulement de l'arsenic serait dissoute à l'état de sulfosel.

Pour ces minerais, et généralement pour toutes les substances minérales qui renferment de l'alumine susceptible d'être dissoute par les acides, il faut opérer comme il suit :

Deuxième
méthode.

On traite par l'acide azotique concentré, on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, et on reprend par l'acide azotique ; on sépare par filtration la partie insoluble. La dissolution azotique contient, avec l'acide arsénique et l'alumine, des métaux divers, de la chaux, etc. On y verse assez d'acide sulfurique pur pour

former des sulfates acides avec toutes les bases, puis on évapore lentement, de manière à expulser la totalité de l'acide azotique et la plus grande partie de l'eau : on ajoute alors un peu de sulfate d'ammoniaque, et on laisse la liqueur se refroidir. On verse ensuite un grand excès d'alcool à 36 degrés, on ferme la capsule par une feuille de fort papier, collée extérieurement sur les bords ou bien avec une plaque de verre, et on laisse en repos, à la température ordinaire, pendant au moins vingt-quatre heures.

L'alumine, la chaux, la magnésie, une partie des oxydes métalliques se déposent à l'état de sulfates simples, ou de sulfates doubles ammoniacaux, insolubles dans l'alcool : l'acide arsénique est en totalité dans la liqueur, qui doit contenir un très-faible excès d'acide sulfurique libre. Les sulfates insolubles sont séparés par filtration, et lavés avec de l'alcool. Le lavage est un peu long, parce que l'alcool ne dissout qu'avec lenteur les sels solubles dont sont imprégnés les sulfates.

On ajoute une grande quantité d'eau à la liqueur acide alcoolique, et on chauffe doucement jusqu'à ce que la majeure partie de l'alcool soit expulsée ; on verse ensuite de l'ammoniaque et du sulfhydrate, qui précipitent les métaux à l'état de sulfures. On reçoit les sulfures sur un filtre, après les avoir lavés par décantation ; il reste enfin à faire, comme dans la première méthode : la décomposition du sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique ; le lavage et la dessiccation du précipité, et le dosage du soufre contenu. L'arsenic est encore évalué par différence, et par conséquent la méthode ne peut donner de résultats suffisamment exacts que si la matière proposée contient une quantité un peu notable d'arsenic.

Modification. — Quand il s'agit de substances minérales qui ne contiennent pas de métaux sulfurables par voie humide, la seconde partie de la méthode peut être modifiée, de manière à permettre de peser une combinaison définie de l'acide arsénique. La dissolution alcoolique contient seulement l'acide arsénique avec une certaine quantité d'acide sulfurique. On l'étend de beaucoup d'eau et on chasse complètement l'alcool à une douce chaleur.

Quand l'odeur de l'alcool a complètement disparu, on verse dans la liqueur acide du sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, et on sature l'excès d'acide par l'ammoniaque. On laisse en repos pendant vingt-quatre heures ; il se forme un précipité

cristallin, qui s'attache en partie aux parois de la fiole, et qui est un sel double, arséniate de magnésie et d'ammoniaque, à peu près insoluble en présence des sels ammoniacaux et de l'ammoniaque.

L'arséniate double est recueilli sur un filtre ; il ne faut pas négliger la partie qui est attachée aux parois de la fiole, et qu'on ne parvient pas à détacher entièrement par agitation avec de l'eau ; on la dissout dans une très-petite quantité d'acide azotique, on la précipite de nouveau en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque, et on la fait passer sur le même filtre.

L'arséniate est lavé à l'eau froide, chargée d'ammoniaque, pendant un temps plus ou moins long, puis séché, détaché du papier et calciné ; le filtre est brûlé à part, et les cendres sont réunies pour la pesée au précipité calciné. Par la calcination on expulse l'ammoniaque, et il reste l'arséniate de magnésie $AsO^3, 2MgO$ qui contient 73,62 pour 100 d'acide arsénique et 48,05 pour 100 d'arsenic.

Ce procédé de dosage est analogue à celui que nous décrirons bientôt pour l'acide phosphorique, et nous réservons pour le chapitre du phosphore les observations les plus importantes : nous signalerons ici seulement quelques-unes des causes d'erreur.

La séparation de l'acide arsénique des bases au moyen de l'acide sulfurique, du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool, repose uniquement sur l'insolubilité des sulfates simples, ou des sulfates doubles dans l'alcool ; or, cette insolubilité n'est pas absolue, et ces sulfates se dissolvent en proportion appréciable quand l'excès d'acide sulfurique employé est un peu trop grand. Il faut une grande habitude de ce genre d'opérations pour régler l'excès d'acide sulfurique de telle manière que l'acide arsénique soit mis en liberté, et que cependant les sulfates simples ou doubles soient à peu près insolubles dans l'alcool. Si, dans cette première partie de l'opération, on emploie trop d'acide sulfurique, le précipité obtenu dans la seconde partie, par le sulfate de magnésie et d'ammoniaque, contient une certaine proportion d'oxydes autres que la magnésie ; le poids du précipité est plus fort qu'il ne devrait l'être, l'équivalent de la magnésie étant plus faible que celui des autres oxydes.

L'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, même en présence des sels am-

moniacaux et de l'ammoniaque libre; il est donc impossible de laver complètement ce composé sans en dissoudre une partie. On n'a le dosage à peu près exact de l'arsenic que par une compensation, très-difficile à obtenir même pour les opérateurs les plus exercés, entre la proportion d'arséniate enlevée par le lavage et la petite quantité de sulfate de magnésie qui n'est pas dissoute.

L'exposé de ces causes d'erreur et d'incertitude démontre que le dosage de l'arsenic par cette méthode ne saurait être exact; l'approximation obtenue est plus ou moins grande suivant l'habileté du chimiste: elle suffit quelquefois quand la quantité d'arsenic à doser est un peu grande; mais elle est tout à fait insuffisante quand il s'agit d'évaluer de très-petites quantités du métalloïde.

Ainsi, les deux méthodes précédentes sont en défaut dans les mêmes circonstances, quand la substance proposée ne renferme que des traces ou de très-faibles proportions d'arsenic; dans ce cas, qui se présente assez fréquemment dans les laboratoires, on doit se servir de l'appareil de Marsh, avec lequel on obtient des évaluations très-exactes.

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures *A*, contenant de l'eau et du zinc très-pur et surtout complètement exempt d'arsenic, et de deux tubes *b*, *c*; le premier est muni d'un entonnoir par lequel on introduit dans le flacon l'acide sulfurique, et la liqueur acide contenant l'arsenic; le second est recourbé à angle droit, et effilé à ses deux extrémités. Vers le milieu de la partie de ce tube qui pénètre dans le flacon, est ménagée une ouverture *f*, par laquelle les gaz entrent dans le tube; grâce à cette disposition, le liquide entraîné par les gaz se dépose vers l'extrémité du tube, il retombe dans le flacon; le courant gazeux est régulier. Il est alors inutile de faire passer les gaz sur du chlorure de calcium, précaution indispensable quand le tube *c* ne présente pas la disposition que nous venons d'indiquer.

Opération. — La substance proposée est traitée par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique, suivant sa composition; à la liqueur, filtrée si la dissolution n'est pas complète, on ajoute 0^{sr},25 de peroxyde de fer dissous dans l'acide chlorhydrique; cette addition n'est utile que dans le cas où la substance proposée ne renferme pas une quantité à peu près aussi forte de fer. En saturant les acides par l'ammoniaque, on précipite la totalité de l'acide arsénique à l'état de sous-arséniate de peroxyde de fer, ou à l'état de sous-

Troisième
méthode.

—
Appareil
de Marsh.
Pl. I, fig. 9.

arséniates divers, de peroxyde de fer, d'alumine, de chaux, etc., suivant la nature des corps que renferme la dissolution acide.

Le précipité est lavé avec grand soin à l'eau bouillante, puis séché, détaché du filtre, pulvérisé et mis en digestion dans une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Cet acide déplace l'acide arsénique et forme avec toutes les bases des sulfates, qui ne se dissolvent qu'en partie, en raison du faible volume du liquide et de la concentration de l'acide.

Le sulfate de peroxyde de fer est anhydre et *blanc*; le changement de couleur du peroxyde de fer fournit l'indication précise du moment auquel l'action de l'acide sulfurique est terminée. Cette action est assez rapide quand on chauffe vers 75 ou 80 degrés, et dans ce cas la formation des sulfates est achevée en deux ou trois heures : à froid, elle exige un temps beaucoup plus long.

D'un autre côté, on prépare l'appareil : on met dans le flacon du zinc distillé et de l'eau ; on verse de l'acide sulfurique pur par le tube à entonnoir, et on fait marcher le dégagement d'hydrogène pendant au moins une demi-heure, afin d'expulser complètement l'air contenu dans le flacon.

Quand on est certain d'avoir atteint ce résultat, on s'assure de la pureté des réactifs employés, du zinc et de l'acide sulfurique ; on allume le jet d'hydrogène qui sort par la partie offilée du tube horizontal, et on règle le dégagement de manière que la flamme ait tout au plus 1 centimètre de longueur. On coupe cette flamme un peu obliquement par une surface froide, par exemple l'intérieur d'une capsule, en faisant mouvoir lentement la porcelaine devant la flamme et en se plaçant à l'abri de tout courant d'air.

Dans ces conditions, si l'hydrogène est mélangé d'hydrogène arsénié, ce gaz est décomposé, l'hydrogène seul est brûlé, et l'arsenic se dépose sur la porcelaine froide sous forme de taches miroitantes, d'un brun jaunâtre quand elles sont légères, et d'un brun presque noir quand elles ont une certaine épaisseur. Il est essentiel de se servir pour cette expérience de zinc parfaitement pur ; avec du zinc contenant du soufre et du carbone, on pourrait être induit en erreur sur la présence de l'arsenic dans la substance proposée. En effet, les hydrogènes carboné et sulfuré se trouvent mélangés en proportion plus ou moins forte avec le gaz hydrogène, quand le zinc employé renferme du car-

bone et du soufre ; ces gaz sont également décomposés pendant la combustion à l'extrémité du tube, et donnent sur la porcelaine des dépôts de carbone et de soufre, incomplètement brûlés ; il se produit des taches noires ou jaunes, qu'il est facile de distinguer de celles de l'arsenic, quand ces dernières sont un peu fortes, mais qu'il serait possible de confondre avec de très-légères taches arsenicales.

Toutes les fois que, dans cet essai préliminaire, on obtient des taches sensibles sur la porcelaine, il faut changer les réactifs et n'employer l'appareil de Marsh, pour le dosage de l'arsenic dans la substance proposée, que lorsqu'on est arrivé à produire un dégagement d'hydrogène qui ne laisse, en brûlant, absolument aucune trace sur la surface froide de la porcelaine.

Quand ce résultat est obtenu, on procède à l'essai de la liqueur sulfurique qui contient l'arsenic ; on laisse d'abord le dégagement d'hydrogène dans l'appareil diminuer de rapidité, jusqu'à ce que la flamme, entretenue par la combustion du gaz à l'extrémité effilée du tube, paraisse près de s'éteindre. On verse alors par le tube à entonnoir la totalité de la liqueur sulfurique contenant l'arsenic, après l'avoir un peu étendue d'eau. Le dégagement d'hydrogène reprend immédiatement plus de rapidité, et la flamme une longueur plus grande. On place alors devant la flamme, et en la coupant obliquement, une surface de porcelaine. Quand la liqueur sulfurique renferme de l'acide arsénique, cet acide est décomposé ; l'arsenic passe à l'état d'hydrogène arsénié, dont la combustion incomplète fait déposer sur la surface froide des taches d'arsenic. En comparant ces taches, pour l'intensité et pour la rapidité de la production, avec celles qu'on obtient en opérant sur 1, 2, 3 milligrammes d'arsenic, et dans des conditions presque identiques, on peut évaluer avec une grande approximation la proportion d'arsenic que contient la substance proposée.

Quand les taches sont produites par une quantité d'arsenic plus grande que 3 milligrammes, elles sont en général tellement fortes qu'il devient assez difficile de faire la comparaison avec des taches produites par des poids déterminés ; l'appareil de Marsh ne donne plus alors qu'une seule indication, c'est que le poids d'arsenic contenu dans la matière mise en expérience dépasse certainement 3 milligrammes.

Observations. — Les évaluations de quantités extrêmement faibles d'arsenic, obtenues au moyen de l'appareil de Marsh, sont d'une très-grande exactitude quand l'opérateur prend les précautions convenables. Afin de faire connaître celles de ces précautions qui sont le plus indispensables, nous allons examiner ce qui se passe dans le flacon et dans la flamme.

Dans le flacon, on met en contact intime avec l'hydrogène à l'état naissant des oxydés divers, du peroxyde de fer et de l'acide arsénique ; l'hydrogène n'exerce aucune action sur un certain nombre d'oxydes, par exemple sur l'alumine, la chaux, la magnésic ; la présence de ces oxydes est par conséquent *indifférente*, elle ne peut influer sur la production de l'hydrogène arsenié. L'hydrogène agit au contraire, comme réductif plus ou moins énergique, sur la plupart des oxydes métalliques, en même temps qu'il transforme l'acide arsénique en hydrogène arsenié.

La rapidité avec laquelle se forme ce composé gazeux peut donc être influencée par la présence du peroxyde de fer et des autres oxydes métalliques ; elle est rendue d'autant plus faible que ces oxydes sont plus facilement réductibles, et se trouvent dans le flacon en proportion plus forte. On ne doit par conséquent espérer de comparabilité dans les taches arsenicales, produites sur la porcelaine, qu'à la condition d'introduire dans le flacon, lors des expériences faites sur des quantités pesées d'arsenic et sur la matière proposée, des poids à peu près égaux des mêmes oxydes métalliques. L'hydrogène arsenié se produit évidemment avec plus de rapidité, et les indications données par l'appareil sont beaucoup plus sensibles, quand on introduit dans le flacon une proportion moins grande des oxydes réductibles. Il faut se garder de mettre dans l'appareil de l'acide azotique, ou d'autres réactifs oxydants, parce que leur présence retarde, bien plus encore que celle des oxydes métalliques, la formation de l'hydrogène arsenié, et peut même empêcher complètement le gaz arsenical de se produire.

L'acide arsénique est réduit et transformé en hydrogène arsenié plus lentement que l'acide arsenieux ; on doit donc obtenir un dégagement d'hydrogène arsenié plus rapide, pour la même quantité d'arsenic, en combinant les opérations de telle manière que la liqueur sulfurique introduite dans le flacon ne renferme

aucun oxyde facilement réductible et contienne l'arsenic à l'état d'acide arsenieux.

On obtient ce résultat en faisant chauffer pendant quelque temps, à l'abri du contact de l'air, la liqueur sulfurique contenant l'acide arsénique avec un petit excès de sulfite d'ammoniaque, ou bien encore en étendant cette liqueur sulfurique d'une petite quantité d'eau, en y faisant arriver de l'acide sulfureux, et en prolongeant pendant plusieurs heures le contact de cet agent réducteur. Dans les deux cas, il faut avoir soin d'expulser complètement l'acide sulfureux par la chaleur avant de verser la liqueur sulfurique dans le flacon de l'appareil. Lorsqu'on opère ainsi, on peut évaluer l'intensité des taches produites sur la porcelaine jusqu'à $\frac{1}{10}$ de milligramme d'arsenic ; mais, en

même temps, les taches produites par plus de 2 milligrammes d'arsenic sont tellement intenses, qu'il est difficile de faire aucune comparaison. Il convient, par conséquent, d'employer l'acide sulfureux quand on veut évaluer des quantités d'arsenic très-faibles, plus petites que 2 milligrammes.

Quand il s'agit de poids un peu plus forts d'arsenic, il faut au contraire chercher à ralentir la formation de l'hydrogène arsénié dans le flacon, et pour cela introduire plus de peroxyde de fer dans la liqueur sulfurique. En employant 1 gramme de peroxyde de fer dans la dissolution régale de la substance proposée, on peut reculer jusqu'à 5 milligrammes d'arsenic la limite supérieure, à laquelle il devient impossible d'évaluer ce métalloïde.

On opère ordinairement sur 1 gramme de matière pour l'évaluation de l'arsenic, et avec l'appareil de Marsh on peut évaluer des proportions d'arsenic plus faibles que 2 millièmes à moins de 1 dix-millième près ; ou bien des proportions d'arsenic comprises entre 1 et 5 millièmes, à moins de 1/2 millième.

Pour des teneurs plus fortes en arsenic, on ne peut plus se servir de l'appareil de Marsh, à moins d'opérer sur des poids très-faibles ; mais alors l'approximation obtenue devient de plus en plus incertaine à mesure qu'on prend pour l'opération un poids plus petit de la substance proposée. En effet, l'erreur e , commise dans l'évaluation de l'arsenic, est inférieure à 1/2 milligramme, et elle est à peu près indépendante du poids p de la substance employée pour l'expérience. On rapporte les résultats

à l'unité de poids en divisant par le nombre p . L'erreur commise sur la proportion de l'arsenic est représentée par le rapport $\frac{e}{p}$, qui prend une valeur plus grande à mesure que p devient plus petit.

Examinons maintenant ce qui se passe dans la flamme, au point de vue de la formation des taches d'arsenic. La flamme est produite à peu près exclusivement par la combustion de l'hydrogène libre, puisque l'hydrogène arsenié ne se trouve qu'en proportion extrêmement faible dans le mélange gazeux ; la longueur de la flamme, et la chaleur développée par la combustion, dépendent seulement de la rapidité avec laquelle l'hydrogène libre se dégage ; on peut les régler à volonté suivant les besoins de l'expérience.

Les taches sont produites sur la porcelaine à la suite de deux actions : décomposition de l'hydrogène arsenié par la chaleur de la flamme ; condensation des vapeurs d'arsenic sur la surface froide. La décomposition complète de l'hydrogène arsenié est facile à produire, car ce gaz ne résiste pas à une température plus élevée que le rouge sombre ; la chaleur de la flamme, même quand celle-ci est très-courte, est toujours plus que suffisante. On peut être même assuré que cette décomposition totale est effectuée à une très-petite distance de l'extrémité du tube. Il est plus difficile d'obtenir à peu près complètement la condensation rapide des vapeurs d'arsenic, qui seule peut empêcher ces vapeurs de venir brûler au contact de l'air. On y arrive en coupant la flamme obliquement par la porcelaine, de manière à présenter aux vapeurs une plus grande étendue de surface froide ; il faut, de plus, prévenir l'échauffement de la porcelaine en changeant continûment le point sur lequel la flamme vient frapper. Plus la porcelaine est épaisse, et par conséquent lente à s'échauffer, moins il est nécessaire de lui imprimer un mouvement rapide ; dans tous les cas, elle doit être placée près de l'extrémité du tube, au point auquel on reconnaît par l'expérience que la décomposition de l'hydrogène arsenié est achevée.

Quand la flamme est très-longue, la porcelaine s'échauffe assez vite ; il faut la faire mouvoir assez rapidement devant la flamme, et par suite il ne peut se déposer en chaque point qu'une très-petite quantité d'arsenic, les taches sont très-légères ; l'inverse a lieu avec une flamme très-courte, dans laquelle la porcelaine

s'échauffe lentement. Quand on emploie une porcelaine très-épaisse, son échauffement est plus lent devant une flamme d'une certaine longueur; on peut condenser une quantité plus forte des vapeurs arsenicales en chaque point de la surface, sans craindre de perdre de l'arsenic. L'intensité des taches obtenues ne dépend donc pas seulement de la rapidité avec laquelle le gaz hydrogène arsenié est produit, mais encore de la longueur de la flamme, de l'épaisseur de la porcelaine sur laquelle on reçoit l'arsenic; elle dépend aussi de l'obliquité de la surface, de sa distance à l'extrémité du tube. Ce n'est qu'à la suite d'une longue expérience de ce genre d'opérations, et en se plaçant toujours dans des conditions identiques, qu'on peut évaluer, par la comparaison des taches, la proportion d'arsenic contenue dans une substance minérale.

On préfère en général donner peu de longueur à la flamme, quand il s'agit de matières contenant seulement des traces d'arsenic, et dans ce cas il est utile de se servir de porcelaine extrêmement épaisse, de godets par exemple, parce qu'il est possible de recevoir l'arsenic sur le même point pendant plusieurs minutes. On obtient ainsi des taches d'une intensité fort appréciable, tandis qu'avec une flamme un peu longue, et sur une porcelaine mince, on n'aurait que des traces légères, dont la comparaison serait difficile. Quand, au contraire, on opère sur des matières contenant plusieurs grammes d'arsenic, on a un intérêt évident à étendre les taches le plus possible; il n'est pas utile d'employer une porcelaine épaisse, et on doit chercher à disséminer l'hydrogène arsenié dans une proportion plus forte d'hydrogène, ce qui oblige à donner à la flamme une longueur plus grande.

Modification. — Au lieu de produire la décomposition de l'hydrogène arsenié par la chaleur qui est dégagée, à l'extrémité effilée du tube, par la combustion de l'hydrogène, on peut décomposer le gaz arsenié dans l'intérieur du tube horizontal, en le chauffant au rouge sombre, avec une lampe à alcool, vers le milieu de sa longueur. L'arsenic mis en liberté se dépose dans le tube à une certaine distance du point chauffé, et forme un anneau miroitant. Ce mode d'opérer est plus employé pour constater la présence de l'arsenic que pour évaluer sa proportion, parce que la comparaison des anneaux miroitants est plus difficile que celle des taches reçues sur la porcelaine.

ARSENIC ET ANTIMOINE. — L'antimoine se comporte absolument comme l'arsenic ; les deux corps peuvent être confondus quand on se sert de l'appareil de Marsh pour reconnaître, ou pour évaluer, l'un ou l'autre. Les anneaux et les taches n'ont pas tout à fait la même couleur et le même éclat, mais la différence est peu appréciable à la vue simple ; nous ferons connaître dès maintenant par quelles réactions on parvient rapidement à distinguer si les taches ou les anneaux sont produits par l'antimoine ou par l'arsenic, ou s'ils contiennent en même temps ces deux corps.

L'arsenic est facilement volatilisable, tandis que l'antimoine ne l'est que plus difficilement ; les anneaux et les taches d'arsenic sont déplacés rapidement quand on les chauffe avec la lampe, ou avec la flamme produite par l'hydrogène à l'extrémité du tube effilé ; les anneaux et les taches d'antimoine résistent beaucoup plus longtemps à l'action de la chaleur. Ce caractère distinctif est assez sensible quand les taches ont une certaine intensité et quand les anneaux sont un peu épais, mais il ne donne aucune indication certaine quand il s'agit de simples traces d'arsenic ou d'antimoine.

Le sulfure d'arsenic est jaune, le sulfure d'antimoine est orangé ; la différence de couleur est très-facile à distinguer, même quand l'un ou l'autre de ces deux corps, ou tous les deux, sont en quantité à peine pondérable. Pour utiliser cette différence on opère de la manière suivante :

On traite les taches obtenues à l'aide de l'appareil de Marsh par un peu d'acide azotique ; l'arsenic se dissout immédiatement ; l'antimoine est attaqué plus lentement et donne de l'acide antimonique blanc, insoluble dans l'acide azotique ; en examinant avec attention la liqueur acide, on peut déjà reconnaître la présence de l'antimoine au trouble de la liqueur ; mais il est plus sûr de faire la transformation en sulfures, en traitant la dissolution azotique par quelques gouttes d'ammoniaque et de sulfhydrate, et ensuite par l'acide chlorhydrique. On obtient par là des sulfures dont la couleur se reconnaît aisément.

On peut se servir, pour dissoudre les taches, soit de chlore, soit d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique ; ces agents font disparaître très-rapidement l'arsenic, et plus lentement l'antimoine. La différence que présente cette rapidité ou cette lenteur de dissolution n'est appréciable dans la

plupart des cas que pour des personnes très-exercées ; il est presque toujours nécessaire de chercher à obtenir des indications plus sûres, en traitant la dissolution, obtenue à l'aide de ces réactifs, par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique, et en examinant la couleur des sulfures.

Les deux premières méthodes que nous avons décrites donnent des résultats incertains quand la proportion d'arsenic est au-dessous d'une certaine limite, variable, bien entendu, avec la nature des substances proposées ; en général, il est impossible d'avoir une approximation suffisante quand il s'agit d'évaluer moins de 1 pour 100, quelquefois même moins de 2 pour 100 d'arsenic. L'appareil de Marsh convient, au contraire, à l'évaluation de traces ou de proportions très-faibles de ce métalloïde ; il permet très-rarement d'obtenir des nombres exacts quand la proportion de l'arsenic dépasse 3 millièmes. Aucune de ces méthodes ne peut être employée pour doser de petites quantités d'arsenic, comprises entre 3 et 10, ou même entre 3 et 20 milligrammes.

Le procédé suivant peut combler la lacune que laissent entre elles les méthodes précédentes. On traite la matière proposée absolument comme nous l'avons indiqué à l'article de l'appareil de Marsh ; on obtient une liqueur sulfurique contenant l'acide arsénique. D'un autre côté, on adapte, à l'extrémité du tube horizontal d'un appareil de Marsh, un tube en verre rempli de morceaux de chlorure de calcium, et à sa suite un tube en verre de petit diamètre, contenant du cuivre métallique ; l'appareil est terminé par un tube effilé à son extrémité. Le cuivre métallique est un mélange de tournure et de cuivre très-divisé, obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène.

Quatrième
méthode.

L'appareil étant monté, on verse de l'acide sulfurique dans le flacon, et on fait dégager rapidement l'hydrogène, afin d'expulser la totalité de l'air ; on prend la tare ou le poids exact du tube qui contient le cuivre métallique ; on le remet en place, et on le chauffe au rouge sombre sur une certaine longueur.

On verse alors peu à peu dans le flacon la liqueur sulfurique qui contient l'acide arsénique, puis de l'acide sulfurique pur, en maintenant le tube à cuivre à cette même température du rouge sombre. L'arsenic passe à l'état d'hydrogène arsenié, lequel est entraîné par l'hydrogène, et se décompose en passant sur le cuivre.

Il se forme de l'arseniure de cuivre qui reste dans le tube ; l'hydrogène seul sort de l'appareil. La formation de l'hydrogène arsenié n'est pas très-rapide, et il est prudent de chauffer le métal, et de faire dégager l'hydrogène, au moins pendant une heure, à partir du moment où on commence à verser la liqueur sulfurique dans le flacon. D'ailleurs, l'expérience seule peut indiquer quel temps est nécessaire pour la transformation de l'acide arsénique en hydrogène arsenié, dans les conditions diverses dans lesquelles l'opération est faite ; nous indiquons une heure comme le temps qui suffit ordinairement. Quand on est certain que l'hydrogène sortant du flacon n'entraîne plus d'arsenic, on enlève le feu et on laisse refroidir le tube à cuivre, en continuant à faire passer l'hydrogène. On pèse le tube quand il est revenu à la température ordinaire ; son augmentation de poids est considérée comme due à l'arsenic absorbé par le métal, et donne avec une certaine approximation la proportion de l'arsenic que renferme la substance proposée.

Observations. — Nous signalerons les causes principales d'erreur qui peuvent fausser le dosage de l'arsenic fait par ce procédé.

La formation de l'hydrogène arsenié étant plus ou moins lente suivant la nature des oxydes métalliques que renferme la liqueur sulfurique, il est difficile d'apprécier avec quelque exactitude pendant combien de temps il faut faire durer l'expérience ; on est exposé à perdre une partie de l'arsenic, si on retire trop tôt la grille placée sous le tube à cuivre. Le seul moyen d'écartier cette cause d'erreur ou d'incertitude est de faire en même temps deux opérations parallèles sur la même quantité de matière, l'une dans l'appareil qui sert au dosage, l'autre dans l'appareil de Marsh ordinaire.

En conduisant les deux opérations autant que possible de la même manière, on peut admettre que dans les deux appareils le dégagement de l'arsenic à l'état d'hydrogène arsenié demande le même temps. On cesse de chauffer le cuivre quand, dans l'appareil de Marsh, on cesse d'obtenir des taches sur la porcelaine.

Le gaz qui sort du flacon entraîne toujours une petite quantité du liquide acide, malgré la disposition adoptée pour la partie inférieure du tube de dégagement. On ne peut employer que le chlorure de calcium pour dessécher les gaz, car la potasse dé-

composerait en partie l'hydrogène arsenié; l'acide sulfurique entraîné par le courant gazeux agit sur le chlorure de calcium et produit de l'acide chlorhydrique, qui passe sur le cuivre avec l'hydrogène arsenié. On peut admettre que l'acide chlorhydrique est sans action sur la tournure du cuivre, et même sur le cuivre très-divisé, en présence de l'hydrogène en grand excès. Mais les deux extrémités du tube qui renferme le cuivre ne sont pas chauffées pendant l'expérience; le courant d'hydrogène est, de plus, continué jusqu'à l'entier refroidissement du tube. On doit donc craindre la condensation partielle, dans le tube à cuivre, de l'acide chlorhydrique et de la petite quantité de vapeur d'eau que le chlorure de calcium n'a pas absorbée.

Si peu importante que soit cette condensation, prise en valeur absolue, elle prend une proportion très-notable quand on la compare aux milligrammes d'arsenic qu'il s'agit d'évaluer par l'augmentation de poids du tube. On n'a qu'un seul moyen de limiter cette cause d'erreur, c'est de donner au tube à chlorure de calcium des dimensions assez grandes pour que les gaz soient parfaitement desséchés avant d'arriver sur le cuivre; si les gaz sont bien secs, l'acide chlorhydrique ne se condense pas.

Les erreurs qui peuvent être commises dans les deux pesées du tube à cuivre, les pertes de poids des bouchons, dont il est bien difficile d'éviter tout à fait l'échauffement, contribuent à rendre le dosage un peu incertain; pour ces détails de l'expérience, l'habileté de l'opérateur peut seule limiter les inexactitudes du dosage.

Ce dernier procédé donne donc très-difficilement des nombres exacts pour l'arsenic; le degré d'approximation qu'il permet d'obtenir est comparable à celui que l'on peut attendre des deux premières méthodes que nous avons décrites, bien entendu dans les cas où ces méthodes sont applicables.

ACIDE ARSENIQUEUX. — ACIDE ARSÉNIQUE. — Quand une substance minérale renferme seulement l'acide arsenieux ou l'acide arsénique, on détermine la proportion d'arsenic contenu, et on calcule ensuite celle de l'acide; 100 d'arsenic répondent à 131,92 d'acide arsenieux et à 153,19 d'acide arsénique.

Les deux acides peuvent exister en même temps dans des sels alcalins, et il est utile, dans quelques recherches scientifiques, de

déterminer la proportion de l'acide arsenieux et celle de l'acide arsénique. Il faut pour cela faire deux séries d'opérations : dans l'une, on évalue l'arsenic total que renferme la substance proposée ; dans l'autre, on détermine l'acide arsenieux : il est ensuite facile de calculer la proportion de l'acide arsenieux.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit précédemment pour le dosage de l'arsenic total, nous nous occuperons seulement de la seconde série d'opérations. On arrive à déterminer la proportion de l'acide arsenieux par une méthode volumétrique, en mesurant le volume d'une dissolution titrée de permanganate de potasse qui peut être décoloré par un certain poids de la substance proposée. La dissolution de permanganate est titrée à l'aide d'une liqueur sulfurique, très-faiblement acide, contenant un poids connu d'acide arsenieux.

Préparation de la liqueur titrée. — On dissout un poids p d'acide arsenieux dans 500 centimètres cubes d'eau acidulée par l'acide sulfurique ; on met cette liqueur dans un vase cylindrique en verre à fond plat, et on y verse peu à peu la dissolution de permanganate, contenue dans une burette graduée. On agite constamment avec une baguette de verre, et on cherche à saisir le moment précis où la couleur rouge du permanganate ne disparaît plus ; on lit alors sur l'échelle de la burette quel volume v à été employé.

Opération. — On dissout dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique un poids A de la substance proposée, on étend la liqueur de manière que son volume soit exactement de 500 centimètres cubes ; puis on verse progressivement avec la burette la dissolution de permanganate, en s'arrêtant au moment où la couleur rouge ne disparaît plus par l'agitation ; soit v' le volume employé ; la quantité x d'acide arsenieux contenu dans le poids A de la substance proposée est : $x = p \cdot \frac{v'}{v}$.

Nous répéterons ici l'observation que nous avons déjà faite précédemment au sujet de l'emploi des liqueurs titrées : il est utile, ou pour mieux dire il est essentiel, que les deux opérations soient faites dans des conditions à peu près identiques, et que la différence entre les deux volumes v et v' soit très-petite, chacun d'eux étant cependant aussi grand que le permet la capacité de la burette employée.

Ayant ainsi déterminé dans ces deux séries d'opérations l'arsenic total et l'acide arsenieux, il est facile de calculer la proportion de l'acide arsénique. On pourrait même dissoudre dans l'eau et l'acide sulfurique une nouvelle quantité de la substance proposée, ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsenieux par l'action très-prolongée de l'acide sulfureux, chasser cet acide par la chaleur, et faire l'évaluation de l'acide arsenieux à l'aide de la dissolution titrée de permanganate. Cette évaluation servirait de vérification au dosage de l'arsenic total, ou dispenserait de faire ce dosage par les méthodes beaucoup plus longues, et peut-être moins exactes, qui ont été indiquées précédemment.

ARSENIC. — SOUFRE. — SÉLÉNIUM. — TELLURE. — On connaît un certain nombre d'espèces minérales qui contiennent du soufre et de l'arsenic ; la présence de l'arsenic ne force à prendre aucune précaution spéciale pour le dosage du soufre, et ce dernier ne gêne en rien la détermination de l'arsenic ; nous n'avons par conséquent aucune observation à présenter ici au sujet de l'analyse de ces minéraux.

L'arsenic, le sélénium et le tellure ne se trouvent pas ordinairement ensemble ; nous pensons cependant devoir indiquer brièvement de quelle manière il conviendrait de procéder si on avait à doser dans une même substance l'arsenic et le sélénium, ou bien l'arsenic et le tellure.

On traite la substance proposée de manière à obtenir les trois corps dans une dissolution chlorhydrique, contenant le sélénium et le tellure à l'état d'acides sélénieux et tellureux. La dissolution acide est ensuite chauffée à l'ébullition avec du sulfite d'ammoniaque ; par là on précipite le sélénium et le tellure, l'arsenic reste entièrement dissous à l'état d'acide arsenieux. La séparation étant ainsi effectuée, on procède aux dosages par les méthodes déjà indiquées.

ARSENIC ET MATIÈRES ORGANIQUES. — La recherche de l'arsenic dans les matières organiques se présente plutôt dans les questions de médecine légale que dans l'examen des minéraux et des produits d'usines ; elle sort, par conséquent, des limites que nous nous sommes tracées pour cet ouvrage, et nous n'avons pas à nous en occuper.

Nous dirons seulement quelques mots sur la marche qu'il convient de suivre dans un cas spécial, quand on doit faire le dosage de l'acide arsénique dans une dissolution qui renferme de petites quantités de matières organiques. L'acide tartrique est le composé organique que renferment le plus fréquemment les dissolutions obtenues dans le cours des analyses minérales ; il n'empêche pas la précipitation de l'acide arsénique à l'état d'arséniate double de magnésic et d'ammoniaque : mais on doit éviter autant que possible d'employer ce procédé de dosage de l'arsenic en présence de l'acide tartrique, en raison de la facilité avec laquelle cristallise le tartrate double de magnésic. Il n'est pas encore démontré que l'acide acétique, l'acide citrique, les matières organiques qui proviennent de l'action de l'eau régale sur les filtres, etc., n'exercent aucune influence sur la précipitation de cet arséniate double. Il est donc prudent de recourir à un autre mode de séparation de l'arsenic toutes les fois que la dissolution proposée renferme des matières organiques.

Le procédé qui réussit le plus sûrement dans tous les cas est la précipitation à l'état de sulfure. La dissolution proposée est traitée par l'hydrogène sulfuré, ou par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et ensuite par l'acide chlorhydrique. Lorsque la dissolution renferme des sels de potasse ou de soude, le précipité de sulfure d'arsenic retient par adhérence une certaine quantité de sels alcalins, qu'on ne pourrait lui enlever par le lavage seul ; on le purifie en le dissolvant dans le sulfhydrate, et on le précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique ; on procède ensuite à la détermination de l'arsenic, contenu dans le sulfure, par les méthodes précédemment indiquées.

§ 3. — Minéraux de l'arsenic.

L'arsenic ne forme que quatre espèces minérales particulières : l'arsenic natif ; le réalgar ; l'arsenic sulfuré jaune, ou orpiment ; l'acide arsenieux : il entre, comme nous l'avons déjà dit, dans la composition des divers minéraux ou minerais métalliques.

ARSENIC NATIF. — L'arsenic natif se trouve dans un petit nombre de localités, accompagnant divers minerais, avec lesquels il est mélangé d'une manière plus ou moins intime : l'argent rouge,

l'argent sulfuré, le cobalt gris, le nickel arsenical, etc. ; on ne le rencontre que très-rarement en veines ou en veinules ne contenant aucune autre substance minérale. A la cassure fraîche, il a l'éclat métallique très-prononcé, mais il se ternit assez rapidement à l'air et devient gris plus ou moins foncé et terne. Sa texture est lamellaire, concrétionnée, ou compacte, plus rarement bacillaire. Lorsqu'on le tient quelque temps dans les mains, il leur communique une odeur d'ail ; la même odeur se produit, mais beaucoup plus forte, sous le choc du marteau ; chauffé au chalumeau et à la flamme intérieure, il se volatilise en donnant des vapeurs blanches et l'odeur d'ail caractéristique.

L'arsenic natif se reconnaît aisément par ses caractères, et il est rarement utile d'en faire une analyse.

RÉALGAR. AsS^3 .—L'arsenic sulfuré rouge, ou *réalgar*, existe dans un assez grand nombre de localités. On le trouve en très-beaux cristaux dans les mines de Transylvanie, dans lesquelles il accompagne les minerais de tellure et d'or. Il se rencontre également : dans les mines du Harz ; dans les mines de mercure des environs d'Oviédo, en Espagne ; dans la dolomie du Saint-Gothard ; dans les terrains volcaniques de l'Italie, de la Guadeloupe, etc. Il est presque toujours en cristaux assez nets, ou en lamelles assez grandes ; il est rouge et possède un éclat très-brillant ; sa poussière est d'un jaune orangé. Au chalumeau, à la flamme intérieure, il se volatilise entièrement en brûlant et en produisant des vapeurs blanches ; pendant la combustion il répand une forte odeur d'acide sulfureux, qui n'empêche pas de distinguer l'odeur alliagée de l'arsenic. Ces caractères permettent de le reconnaître avec certitude.

ARSENIC SULFURÉ JAUNE. AsS^3 . — L'orpiment est moins répandu dans la nature que le réalgar ; on l'a rencontré dans plusieurs mines de Hongrie, de Transylvanie, du Harz, accompagnant divers minerais d'or et d'argent ; on ne l'a pas encore trouvé dans les terrains volcaniques. Il est presque toujours en lamelles d'un jaune citron et d'un éclat nacré très-remarquables ; on ne connaît encore qu'un très-petit nombre de cristaux mesurables. Il se comporte au chalumeau comme le réalgar.

L'analyse de ces deux espèces minérales ne peut être faite que

dans le but scientifique de déterminer leur composition ; on opère sur des échantillons choisis, entièrement séparés de toute matière étrangère, et par conséquent on n'a que deux dosages à effectuer, celui du soufre et celui de l'arsenic ; il faut toujours les faire en deux opérations séparées, et par les méthodes que nous avons fait connaître.

Sulfure d'arsenic artificiel. — On se sert en Chine, nous ne savons pas pour quel usage ¹, d'un sulfure d'arsenic artificiel, dont la composition est à peu près celle du réalgar ; il est en masses rouges, vitreuses ; sa poussière est d'un jaune orangé ; il est, comme les deux sulfures naturels, facilement dissous par les alcalis caustiques, par l'ammoniaque et par les sulfures alcalins.

ACIDE ARSENIQUEUX. — L'acide arsenieux recouvre assez fréquemment les minerais arsenifères, dans les parties altérées par les agents atmosphériques ; il est blanc, pulvérulent, et souvent mélangé avec des arséniates, avec des matières terreuses qui forment les gangues des minerais dans les filons. On peut le reconnaître facilement aux deux caractères suivants : chauffé seul, dans un tube ouvert d'un seul côté, il se volatilise sans fondre ; chauffé au chalumeau, sur le charbon et à la flamme intérieure, il est réduit, l'arsenic volatilisé produit au contact de l'air des fumées blanches d'acide arsenieux, et répand une odeur d'ail très-forte. Il ne peut y avoir aucun intérêt à déterminer exactement la composition de l'acide arsenieux, produit d'altération de minerais plus ou moins complexes, il suffit de reconnaître sa nature ; nous nous dispenserons d'exposer les procédés d'analyse qui peuvent lui être appliqués, ce qui d'ailleurs serait la répétition de ce que nous avons dit au sujet du dosage.

Acide arsenieux artificiel. — L'acide arsenieux est obtenu comme produit accidentel, ou comme produit spécial, dans le grillage de divers minerais métalliques. Il est quelquefois en cristaux tétraèdres, disposés en trémies, transparents au moment de leur production, et devenant lentement blancs et opaques : son aspect est variable avec la rapidité de la condensation et le temps écoulé depuis sa production. La pureté de ce produit d'art se reconnaît assez bien par l'essai très-simple que nous avons signalé

¹ Il est peut-être employé comme produit pharmaceutique, et très-probablement il sert dans les feux d'artifice.

tout à l'heure, sa volatilisation complète et rapide dans un tube fermé par un bout. Pour s'assurer de l'absence de tout corps étranger, on en dissout un certain poids, 1 gramme par exemple, dans l'eau et l'acide sulfurique, et on évalue la proportion d'acide arsenieux qu'il contient, à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse.

L'examen des minerais métalliques qui contiennent de l'arsenic et des divers produits d'art, tels que les couleurs vertes, qui renferment des oxydes métalliques et l'acide arsenieux ou l'acide arsénique, ne peut trouver place ici; nous indiquerons les procédés d'analyse qui leur sont applicables, dans les chapitres consacrés aux métaux.

CHAPITRE IX.

PHOSPHORE. $P_h = 392,28$.

Le phosphore est connu sous deux états : *blanc*, et très-facilement oxydable ; *rouge*, et ne se combinant avec l'oxygène qu'à une température assez élevée. Sous le premier de ces deux états, le phosphore est un corps extrêmement dangereux à manier, et un poison très-actif ; le phosphore rouge peut, au contraire, être employé comparativement presque sans danger ; il a déjà plusieurs applications industrielles.

Le phosphore blanc a pour l'oxygène une très-grande affinité, et forme avec lui plusieurs combinaisons acides ; par oxydation lente, à basse température, il se produit soit de l'acide hypophosphoreux, soit de l'acide phosphoreux ; quand la combustion est vive, il se forme seulement de l'acide phosphorique. On a signalé de plus l'existence d'un oxyde de phosphore, mais ce composé ne se présente jamais dans les opérations analytiques, et nous n'aurons pas à le considérer dans cet ouvrage.

Le phosphore et l'hydrogène se combinent quand l'un des deux corps est à l'état naissant ; il paraît exister plusieurs combinaisons ; celle qui s'obtient avec le plus de facilité, et que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*hydrogène phosphoré*, est un gaz remarquable par son odeur, par ses propriétés délétères, et par sa facile décomposition au contact de l'air ; il s'enflamme presque toujours spontanément, et produit par sa combustion de l'eau et de l'acide phosphorique ; il est toujours obtenu mélangé d'une proportion plus ou moins forte d'hydrogène libre.

Le phosphore peut se combiner directement, à froid ou à l'aide de la chaleur, avec la plupart des métalloïdes et avec presque tous les métaux. Les sulfures de phosphore sont décomposés très-vivement par l'eau ; les chlorures le sont également, avec production d'acide chlorhydrique et d'un acide oxygéné du phos-

phore ; en raison de cette facile décomposition, on admet qu'il ne peut se produire, en présence de l'eau, aucune combinaison stable du chlore et du phosphore. Cependant, lorsqu'on évapore à sec une liqueur chlorhydrique contenant de l'acide phosphorique, les vapeurs acides entraînent une proportion appréciable de phosphore, et la même perte n'a pas lieu pendant l'évaporation à sec d'une liqueur azotique ou sulfurique.

Les phosphures des métaux alcalins sont décomposés par l'eau et produisent de l'hydrogène phosphoré ; cette réaction n'a pas lieu avec les phosphures des métaux proprement dits.

Etat naturel. — Le phosphore se trouve en abondance dans la nature, mais toujours engagé dans des combinaisons. Il entre dans la composition de tous les corps organisés et d'un grand nombre de matières organiques. L'acide phosphorique, combiné avec divers oxydes, la chaux, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, etc., forme de nombreuses espèces minérales, et même des minerais utilisés dans l'agriculture et dans l'industrie.

Chalumeau. — Il n'est utile de se servir du chalumeau que pour reconnaître la présence de l'acide phosphorique ; en chauffant sans aucune addition, à la flamme intérieure et sur le charbon, la plupart des corps qui renferment de l'acide phosphorique, on observe que la flamme extérieure se colore en bleu verdâtre ; ce caractère est d'une application difficile, parce que la coloration n'est pas très-intense, et qu'elle est masquée très-fréquemment par les couleurs plus ou moins vives, que donnent à la flamme les corps accompagnant l'acide phosphorique. Les deux caractères les plus tranchés sont les suivants :

On fond à la flamme intérieure et sur le charbon la substance proposée mélangée avec de l'acide borique ; on plonge un fil de fer dans la matière en fusion, et on l'y maintient pendant quelques instants ; après refroidissement, on essaye au marteau, et sur une enclume, la partie du fil de fer qui a été en contact avec la matière fondue ; si la substance proposée contient de l'acide phosphorique, le fer est devenu cassant par suite de la formation de phosphure de fer. Ce caractère est bon seulement dans le cas où on est parfaitement certain de l'absence du soufre, ou de tout autre corps qui puisse rendre le fer cassant et pulvérisable.

On fond au bout du fil de platine, et à la flamme extérieure, la substance proposée, mélangée avec de la litharge ; la perle pré-

sente, après refroidissement, des facettes cristallines de phosphate de plomb ; cette apparence cristalline persiste quand on chauffe de nouveau à la flamme intérieure, même lorsqu'on pousse le feu jusqu'à la réduction à peu près totale de l'oxyde de plomb en excès ; le phosphate de plomb, formé à la flamme oxydante, ne se décompose pas au feu de réduction. Ce second caractère n'a un peu de sensibilité que pour les substances qui contiennent une proportion assez forte d'acide phosphorique ; il ne permet pas de reconnaître des traces de cet acide.

§ 1. — Combinaisons du phosphore avec l'oxygène.

Des trois composés acides du phosphore, l'acide phosphorique est de beaucoup le plus important ; c'est le seul qui se trouve dans la nature combiné avec divers oxydes, l'alumine, la chaux, l'oxyde de fer, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, etc. ; c'est presque toujours cet acide qu'il faut reconnaître et doser ; les deux acides phosphoreux et hypophosphoreux sont employés quelquefois comme réductifs, mais il est bien rare que, même dans des recherches scientifiques, on ait intérêt à en faire le dosage. Nous insisterons principalement sur l'acide phosphorique et nous passerons un peu rapidement sur l'acide hypophosphoreux et sur l'acide phosphoreux.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. PbO .

L'acide hypophosphoreux contient :

Phosphore.....	79,68
Oxygène.....	20,32
	<hr/>
	100,00

L'acide hypophosphoreux a été obtenu séparé des bases, dissous dans l'eau et probablement combiné avec elle ; sa dissolution est peu stable ; quand on cherche à la concentrer par la chaleur, il y a décomposition de l'acide et de l'eau, formation d'acide phosphorique, dégagement d'hydrogène libre et d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. L'acide azotique et tous

les corps oxydants font passer plus ou moins rapidement, et complètement, l'acide hypophosphoreux à l'état d'acide phosphorique. La dissolution est un des réductifs les plus énergiques que l'on puisse employer par voie humide ; elle ramène à l'état métallique ou à un degré inférieur d'oxydation un grand nombre d'oxydes métalliques.

On évite cependant assez souvent de se servir de ce réductif, parce que l'acide phosphorique produit introduit des difficultés très-grandes dans plusieurs dosages, principalement dans ceux des corps qui se présentent le plus fréquemment dans les minéraux, l'oxyde de fer, la magnésie, la chaux, l'alumine, etc.

On l'emploie à peu près exclusivement pour réduire les sels d'or, d'argent et de mercure, et pour obtenir la précipitation de ces métaux ; il peut encore, mais très-difficilement, précipiter le cuivre métallique des sels de cuivre ; il ramène aisément au minimum les sels de cuivre et de fer.

CARACTÈRES DES HYPOPHOSPHITES. — L'acide hypophosphoreux ne forme des sels un peu stables qu'avec les bases fortes, les alcalis, les terres alcalines, et avec ceux des oxydes métalliques qui ne sont pas facilement réductibles. Tous les hypophosphites sont solubles dans l'eau ; la plupart d'entre eux se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther ; on a fait cristalliser quelques hypophosphites. Les cristaux contiennent de l'eau, et peuvent être représentés par la formule générale $PO,RO + \frac{3}{2}HO$.

Les hypophosphites en dissolution et les sels cristallisés sont décomposés par l'évaporation à sec et par calcination du résidu ; il se forme des phosphates avec dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré ; le gaz produit s'enflamme presque toujours au contact de l'air.

La décomposition des hypophosphites est encore produite par une ébullition prolongée avec un excès d'alcali, mais dans ce cas il ne se produit pas d'hydrogène phosphoré, il ne se dégage que de l'hydrogène ; l'acide passe lentement à l'état d'acide phosphorique, en prenant à l'eau l'oxygène nécessaire à cette transformation.

Les hypophosphites se comportent comme réductifs encore plus énergiques que l'acide hypophosphoreux libre ; exposés au

contact de l'air, ils absorbent l'oxygène et se transforment lentement en phosphites et ensuite en phosphates. L'acide azotique, et tous les réactifs oxydants de la voie humide, font passer rapidement l'acide hypophosphoreux à l'état d'acide phosphorique ; mélangés avec du soufre, les hypophosphites détonent sous un choc un peu violent.

ACIDE PHOSPHOREUX. P_2O_3 .

L'acide phosphoreux est beaucoup plus stable que l'acide hypophosphoreux ; on le connaît anhydre et hydraté ; la composition de l'acide anhydre est la suivante :

Phosphore.....	56,66
Oxygène.....	43,34
	<hr/>
	100,00

Il se combine avec l'eau et se dissout presque en toute proportion ; quand on chauffe un peu fortement l'acide hydraté ou l'acide en dissolution, il y a décomposition de l'eau et de l'acide, formation d'acide phosphorique et dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré, qui s'enflamme au contact de l'air. L'acide phosphoreux est un réductif un peu moins énergique que l'acide hypophosphoreux, mais il se comporte à peu près comme cet acide avec les oxydes métalliques facilement réductibles, et avec tous les réactifs oxydants de la voie humide.

CARACTÈRES DES PHOSPHITES. — L'acide phosphoreux est un acide assez fort, il se combine directement avec tous les oxydes qui ne sont pas susceptibles de lui céder de l'oxygène ; il forme plusieurs séries de sels, dont la composition n'a pas encore été bien déterminée ; ceux qu'on prépare le plus aisément répondent à la formule $P_2O_3 + 2RO + HO$; on connaît des phosphites qui contiennent une proportion plus forte de base ou d'acide ; on considère comme neutres ceux dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 1 : 1, en admettant que 1 équivalent d'eau peut remplacer 1 équivalent de base.

Les phosphites sont tous décomposés par la chaleur avec production de phosphates ; en présence de l'eau, il y a toujours déga-

gement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré ; ce dernier gaz est produit en proportion bien moins forte que dans la calcination des hypophosphites, et ne s'enflamme pas aussi facilement au contact de l'air ; les phosphites anhydres, chauffés à l'abri du contact de l'air, donnent des produits variables suivant la nature des oxydes combinés avec l'acide.

L'acide azotique, le chlore, et tous les autres agents d'oxydation, transforment les phosphites en phosphates ; la même transformation est produite par grillage à température modérée, pourvu que l'expérience soit conduite avec lenteur, de telle manière que l'action oxydante de l'air puisse s'exercer avant que le phosphite soit décomposé par la chaleur.

Les phosphites alcalins sont solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool ; tous les autres sont peu solubles ou même complètement insolubles dans l'eau ; aussi les dissolutions des phosphites alcalins donnent-elles des précipités quand on y verse les sels de chaux, de baryte, etc.

Les sels de magnésio ne donnent un précipité dans les dissolutions étendues de phosphites alcalins qu'en présence de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.

Les phosphites insolubles dans l'eau se dissolvent rapidement dans les acides non oxydants, même quand ils sont étendus ; ils se dissolvent presque tous dans une dissolution d'acide phosphoreux ; plusieurs d'entre eux ne sont pas tout à fait insolubles en présence des sels alcalins et des sels ammoniacaux. C'est ce qui arrive, par exemple, pour les phosphites de chaux et de baryte.

Tous les phosphites sont lentement transformés en phosphates par ébullition avec les alcalis en excès ; l'eau est décomposée et il se dégage de l'hydrogène ; les carbonates alcalins agissent à peu près comme les alcalis caustiques, mais avec beaucoup plus de lenteur. Lorsqu'on traite par les dissolutions alcalines les phosphites solubles, le dégagement d'hydrogène commence dès que la liqueur est portée à l'ébullition ; avec les phosphites insolubles, le gaz ne se dégage que longtemps après.

Acide hypophosphoreux et acide phosphoreux. — D'après ces caractères, la distinction entre les phosphites et les hypophosphites est facile quand il s'agit de reconnaître des quantités un peu notables des deux acides.

On n'a qu'à traiter la dissolution proposée, neutralisée si cela

est nécessaire, par un sel de chaux ou de baryte ; la formation d'un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique, décomposable par la chaleur avec production d'hydrogène phosphoré, est une preuve certaine de la présence de l'acide phosphoreux : la liqueur filtrée étant évaporée à très-douce chaleur, le résidu est calciné ; s'il se produit encore de l'hydrogène phosphoré, on peut être assuré de la présence de l'acide hypophosphoreux.

Ces caractères ne sont pas nets quand les deux acides sont en très-petite proportion, car on n'obtient pas dans ce cas un précipité par le sel de baryte, et l'hydrogène phosphoré, observé quand on calcine le résidu de l'évaporation à sec de la dissolution, peut être produit par l'un comme par l'autre des deux acides.

L'insolubilité à peu près complète du phosphite de magnésie et d'ammoniaque, en présence des sels ammoniacaux, pourrait servir à constater l'existence de l'acide phosphoreux ; mais, après la séparation du précipité, il serait à peu près impossible de s'assurer que la liqueur contient réellement de l'acide hypophosphoreux.

Nous verrons bientôt que l'évaluation de ces deux acides, lorsqu'ils se présentent ensemble dans une dissolution, laisse toujours un peu d'incertitude sur la proportion de chacun d'eux ; bornons-nous maintenant à constater qu'il n'est pas toujours possible de se convaincre de leur existence simultanée, lorsque la dissolution proposée n'en renferme que de très-petites quantités.

ACIDE PHOSPHORIQUE. $P\text{hO}^5$.

L'acide phosphorique est connu anhydre et hydraté ; l'acide anhydre contient :

Phosphore.....	45,96
Oxygène.....	56,04
	<hr/>
	100,00

On a préparé trois combinaisons bien définies de l'acide avec l'eau ; leurs compositions sont représentées par les formules $P\text{hO}^5 + \text{H}\text{O}$; $P\text{hO}^5 + 2\text{H}\text{O}$; $P\text{hO}^5 + 3\text{H}\text{O}$.

Ces trois hydrates contiennent :

	$P_2O_5 + HO.$	$P_2O_5 + 2HO.$	$P_2O_5 + 5HO.$
Acide phosphorique.....	88,80	79,86	73,04
Eau.....	11,20	20,14	26,96
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

L'acide phosphorique anhydre a pour l'eau une très-grande affinité, il pourrait rendre de grands services comme agent de dessiccation des gaz, s'il était moins incommode à préparer et à conserver. Il est impossible de séparer l'eau de l'acide par la chaleur, une fois que ces deux corps se sont combinés.

L'acide monohydraté est fusible à une température élevée ; il n'est pas notablement volatil ; quand il n'a pas été trop fortement chauffé, il se dissout rapidement dans l'eau et se combine lentement avec elle ; toutefois, il faut chauffer cette dissolution pendant plusieurs heures avant qu'on puisse obtenir les caractères chimiques, qui démontrent la transformation complète de l'acide à 1 équivalent d'eau en acide à 3 équivalents d'eau. Quand l'acide monohydraté a été fondu à une température un peu élevée, il ne se dissout plus dans l'eau qu'avec une extrême lenteur ; on ne réussit même pas toujours à le dissoudre en le faisant chauffer à l'ébullition avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin.

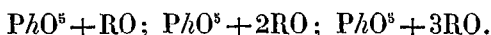
L'acide à 2 équivalents d'eau ne résiste pas à la température rouge ; il se dissout aisément dans l'eau, et se combine lentement avec elle ; la liqueur se trouve contenir, au bout de quelques heures, l'acide à 3 équivalents d'eau ; cette hydratation a lieu plus rapidement quand on porte la liqueur à l'ébullition.

L'acide à 3 équivalents d'eau est soluble en toute proportion ; sa dissolution peut être évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, et l'acide peut être chauffé bien au-dessus de 100 degrés, sans qu'il y ait décomposition de l'hydrate ; mais si on élève la température jusqu'au rouge sombre ou au rouge vif, on enlève à l'acide 1 ou 2 équivalents d'eau.

L'acide phosphorique est décomposé par le charbon et par un certain nombre de métaux ; on ne peut pas le fondre dans un vase de platine, dans une atmosphère réductrice, sans que le platine soit attaqué.

CARACTÈRES DES PHOSPHATES. — L'acide phosphorique forme

avec les bases plusieurs séries de sels, qui paraissent pouvoir être représentés par les formules générales :



La composition d'un petit nombre de phosphates ne rentre pas nettement dans l'une ou l'autre de ces formules, mais on peut généralement expliquer cette anomalie en considérant ces composés comme des mélanges de phosphates à 2 et 3 équivalents de bases; ainsi, le phosphate de chaux des os a pour formule $3P\%O^5 + 8CaO$; on peut admettre qu'il est un mélange de 2 ($P\%O^5 + 3CaO$) et de ($P\%O^5 + 2CaO$).

PHOSPHATES A 1 ÉQUIVALENT DE BASE.

Les caractères de ces phosphates varient avec le mode de préparation; ceux qu'on obtient en calcinant longtemps et fortement l'acide phosphorique avec les terres alcalines, les terres, les oxydes métalliques, en employant les proportions équivalentes de l'acide et de la base données par la formule $P\%O^5 + RO$, sont tout à fait insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que lentement dans les acides. Au contraire, ceux qui sont préparés par voie humide sont presque tous plus ou moins solubles dans l'eau; ils se dissolvent tous avec facilité dans les acides.

Les moins solubles dans l'eau sont ceux de baryte, d'oxyde de plomb, d'oxydule de mercure et d'argent; ils sont notablement solubles dans la plupart des sels alcalins et des sels ammoniacaux.

La dissolution du phosphate de soude, obtenue par la calcination du sel de phosphore et traitement par l'eau de la matière calcinée, donne des cristaux assez nets par l'évaporation lente; les cristaux contiennent 4 équivalents d'eau; il est difficile de reconnaître si ces 4 équivalents d'eau sont seulement de cristallisation, ou si une partie de l'eau n'entre pas dans la composition du phosphate.

Cette dissolution versée dans les sels neutres de différentes bases, donne des précipités, principalement avec les sels de baryte, de plomb, d'oxydule de mercure et d'argent. Les précipités disparaissent, au moins en grande partie, quand on verse un excès

de phosphate de soude ; on n'obtient pas de précipités, ou bien il ne se forme que des précipités très-légers, lorsqu'on verse les liqueurs neutres contenant les sels précités dans la dissolution de phosphate de soude. En présence d'une proportion, même très-petite, d'un acide libre, il ne se forme jamais de précipités.

Les phosphates peu solubles, produits par double décomposition dans des liqueurs neutres, sont extrêmement gélatineux et volumineux ; ils se contractent beaucoup par dessiccation, et perdent en même temps leur solubilité dans le phosphate de soude ; chauffés à 100 degrés, ils sont encore très-rapidement solubles dans les acides.

PHOSPHATES A 2 ÉQUIVALENTS DE BASE.

Ces phosphates sont considérés comme sels neutres par la plupart des chimistes.

Les phosphates alcalins sont obtenus ordinairement par calcination au rouge des sels qui contiennent 2 équivalents d'alcali et 1 équivalent d'eau, combinés avec 1 équivalent d'acide phosphorique. Ils sont solubles dans l'eau, et les dissolutions sont stables à la température ordinaire, c'est-à-dire que l'équivalent d'eau, qui a été chassé par la chaleur avant la dissolution, ne rentre pas en combinaison. Il n'en est pas de même quand les dissolutions sont portées à l'ébullition, ou quand elles sont chauffées avec un acide ; si, dans ce second cas, on sature l'acide en excès par le même alcali qui est combiné avec l'acide phosphorique, on a une liqueur dont les caractères sont différents de ceux de la dissolution primitive, et sont identiques avec ceux des phosphates alcalins à 3 équivalents de base.

Les phosphates des autres bases, préparés par voie humide, sont insolubles ou peu solubles dans l'eau ; ils se dissolvent en partie dans les phosphates alcalins, et généralement dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux ; ils sont facilement solubles dans les acides azotique et chlorhydrique étendus, et partiellement solubles dans l'acide phosphorique ; l'acide sulfurique enlève à l'acide phosphorique la totalité des bases avec lesquelles il forme des sulfates insolubles.

Les phosphates obtenus par voie sèche, en chauffant l'acide

phosphorique avec les terres alcalines, les terres et la plupart des oxydes métalliques, sont nettement insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent que lentement et difficilement dans les acides.

Les principales réactions, observées quand on verse une dissolution de phosphate alcalin bibasique dans les sels neutres qui se présentent le plus ordinairement dans les analyses, sont les suivantes :

Avec les sels de baryte et de strontiane, on obtient des précipités blancs, gélatineux, de phosphates neutres de baryte ou de strontiane, partiellement solubles dans les sels ammoniacaux et dans le phosphate de soude, entièrement solubles dans les acides.

Avec les sels de chaux, il se forme lentement un précipité volumineux et blanc, qui est en grande partie soluble dans le phosphate de soude, dans les sels ammoniacaux et dans les sels alcalins, et complètement soluble dans les acides ; la précipitation de l'acide phosphorique n'est totale que si les deux dissolutions sont neutres, et contiennent très-peu de sels alcalins ou ammoniacaux ; dans le cas contraire, il reste plus ou moins d'acide phosphorique dans la liqueur.

Avec le sulfate de magnésie, il se produit lentement un précipité blanc, gélatineux, de phosphate de magnésie ; la précipitation de l'acide phosphorique n'est pas complète ; il est essentiel d'observer que le phosphate de magnésie, ainsi produit, se dissout en grande partie dans les sels ammoniacaux ; quand on verse la dissolution de phosphate de soude dans une liqueur neutre ou ammoniacale contenant des sels doubles de magnésie et d'ammoniaque, il se forme un précipité un peu cristallin, qui est du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque ; ce précipité se dissout assez facilement dans les sels ammoniacaux.

Avec les azotates de plomb et d'oxydure de mercure, il se forme immédiatement des précipités blancs, de phosphates de plomb ou de mercure, assez nettement insolubles dans l'eau et dans la plupart des dissolutions salines, mais aisément solubles dans l'acide azotique étendu ; le phosphate de soude en excès n'en dissout qu'une très-faible proportion.

Avec l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc, complètement soluble dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque et dans le sel ammoniac.

Avec les sels d'alumine, de protoxyde et de peroxyde de fer, avec

la plupart des *sels des oxydes métalliques*, il se forme des précipités blancs, ou diversement colorés, suivant la nature des oxydes ; mais la précipitation de l'acide phosphorique n'est pas complète, les phosphates n'étant pas complètement insolubles. Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, et même l'acide acétique, dissolvent complètement ou partiellement les précipités ; les sels alcalins, les sels ammoniacaux, et probablement un grand nombre de dissolutions salines, les dissolvent en partie ou en totalité.

PHOSPHATES A 3 ÉQUIVALENTS DE BASE.

Les phosphates à 3 équivalents de base, ou à 2 équivalents de base et 1 équivalent d'eau combinée, sont ceux qui se présentent le plus ordinairement dans les opérations analytiques ; ce sont ceux, par conséquent, dont il importe le plus d'étudier les caractères.

Les phosphates alcalins sont seuls solubles dans l'eau, tous les autres sont fort peu solubles ou tout à fait insolubles dans l'eau, mais *en général* ils se dissolvent dans les acides étendus ; ils sont presque tous partiellement solubles dans les phosphates alcalins, dans les sels alcalins, dans les sels ammoniacaux, et dans plusieurs dissolutions salines.

Nous présenterons quelques détails sur les doubles décompositions qui se produisent quand on verse un phosphate alcalin dans les diverses dissolutions neutres, ammoniacales, ou acides, dans les conditions les plus ordinaires des opérations analytiques.

Sels neutres de baryte, de strontiane ou de chaux. — Il se forme immédiatement des précipités blancs, gélatineux, de phosphates alcalins-terreux, à peu près complètement insolubles ; ceux de baryte et de strontiane se dissolvent rapidement dans les acides azotique et chlorhydrique étendus ; ils sont plus difficilement solubles dans l'acide acétique ; le phosphate de chaux se dissout également dans les acides azotique et chlorhydrique, et de plus il est dissous assez facilement par l'acide acétique ; il n'est même pas tout à fait insoluble dans cet acide après avoir été desséché et chauffé longtemps à 100 degrés. Les trois phosphates alca-

lins-terreux sont un peu solubles dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, dans le phosphate de soude, et probablement dans d'autres dissolutions salines dont l'action n'a pas été examinée : le phosphate de chaux est notablement moins soluble que ceux de baryte et de strontiane dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux.

Il résulte de là que, si on veut précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate alcalin-terreux, il est préférable d'employer un sel de chaux ; il faut, autant que possible, opérer dans des dissolutions neutres ou légèrement ammoniacales, et éviter avec soin tout excès d'ammoniaque, de sels ammoniacaux et de sels alcalins.

Sulfate de magnésie. — Il se produit un précipité blanc de phosphate de magnésie, peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides ; quand on se sert d'une dissolution ammoniacale de sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc, en même temps cristallin et gélatineux, de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, soluble dans les acides, un peu soluble dans l'eau, mais presque insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Le précipité se forme immédiatement dans des liqueurs un peu concentrées, et très-lentement dans des dissolutions étendues ; il s'attache en partie aux parois des vases dans lesquels on opère, et c'est là un des caractères les plus nets de la présence de l'acide phosphorique. Le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque est assez soluble dans l'eau pour qu'on ne puisse pas le laver à l'eau pure ; quand on l'a reçu sur un filtre, on doit se servir, pour le lavage, d'une dissolution étendue de sels ammoniacaux, ou d'ammoniaque faible¹.

Sels d'alumine. — Il se produit un précipité blanc, volumineux, gélatineux, de phosphate d'alumine, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides ; il est partiellement soluble dans le phosphate de soude, dans l'ammoniaque, et dans les sels ammoniacaux.

¹ L'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque a tout à fait les mêmes propriétés que le phosphate ; du reste, tout ce que nous disons ici pour les phosphates s'applique également aux arséniates. Il est très-facile de distinguer les uns des autres et de séparer exactement les acides arsénique et phosphorique, comme nous l'indiquerons bientôt en parlant du dosage de l'acide phosphorique.

Lorsqu'on veut, dans une analyse, précipiter complètement à l'état de phosphate d'alumine l'acide phosphorique contenu dans une liqueur acide, il faut ajouter un grand excès d'alumine et saturer les acides par l'ammoniaque ; l'excès d'alumine précipitée entraîne la totalité de l'acide phosphorique ; si on n'emploie que la proportion de sel d'alumine strictement suffisante pour que la base terreuse forme avec l'acide phosphorique un sel tribasique, l'ammoniaque ne précipite qu'une partie de l'acide, il reste dans la liqueur ammoniacale de l'alumine et de l'acide phosphorique.

Sels de peroxyde de fer. — Les sels de peroxyde de fer se comportent comme les sels d'alumine, il n'y a de différence que dans la couleur du précipité, qui est un peu brun. Le précipité de phosphate de peroxyde de fer, mélangé ou non avec un excès de peroxyde, mis, encore humide, en présence du sulfhydrate d'ammoniaque, est rapidement décomposé ; le fer passe à l'état de sulfure, l'acide phosphorique se dissout en formant du phosphate d'ammoniaque.

Sels métalliques. — Dans la plupart des dissolutions métalliques neutres, le phosphate de soude donne des précipités diversement colorés, de phosphates presque insolubles dans l'eau, solubles dans les acides, un peu solubles dans différents sels alcalins et ammoniacaux ; il n'est pas utile de considérer ici toutes ces dissolutions, nous indiquerons seulement les réactions qui sont caractéristiques de l'acide phosphorique.

Sels de plomb. — Le phosphate de soude donne un précipité blanc dans les dissolutions neutres de plomb : le phosphate obtenu est très-lourd, comparativement facile à laver ; il est tout à fait insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux ; il se dissout facilement dans les acides étendus.

Azotate d'oxydure de mercure. — Le phosphate de soude produit un précipité blanc, assez lourd, facile à laver, insoluble dans l'eau et dans la plupart des dissolutions salines, un peu soluble dans les acides très-étendus ; il ne se dissout facilement que dans l'acide azotique un peu concentré. L'azotate d'oxydure de mercure précipite complètement l'acide phosphorique contenu dans des liqueurs acides, pourvu qu'on ait soin de saturer l'excès d'acide par le carbonate de soude. Le précipité obtenu dans ces conditions renferme, avec le phosphate de mercure, un peu de

carbonate, souvent même d'autres sels insolubles, formés par l'oxydure avec les autres acides que peut contenir la dissolution.

Azotate d'argent. — Le phosphate de soude donne dans l'azotate d'argent un précipité *jaune clair* de phosphate tribasique, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les sels ammoniacaux, dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. La couleur de ce précipité peut servir à reconnaître l'état d'hydratation de l'acide phosphorique, mais seulement quand cet acide est en proportion un peu notable : lorsque le précipité est très-peu abondant, il est difficile de distinguer sa couleur jaunâtre de la couleur blanche des précipités que donnent les deux autres hydrates.

Azotate de bismuth. — Le phosphate de soude, versé dans une dissolution acide d'azotate de bismuth, produit un précipité blanc, cristallin, qui se dépose rapidement et peut être lavé avec la plus grande facilité ; ce phosphate de bismuth contient $\frac{2}{4}$ pour 100 d'acide phosphorique ; il est insoluble dans l'acide azotique étendu, même à une température voisine de l'ébullition. Cette réaction très-nette ne peut cependant servir que très-rarement au dosage de l'acide phosphorique ; en effet, quand la dissolution qui renferme cet acide contient de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité cristallin dont le poids est de beaucoup supérieur à celui que devrait avoir le phosphate de bismuth seul, et qui contient du chlore ; de plus, quand la dissolution proposée contient des bases autres que les alcalis, notamment de l'alumine et du peroxyde de fer, la précipitation de l'acide phosphorique n'est pas complète.

Étain métallique et acide azotique. — Lorsqu'on attaque l'étain métallique par l'acide azotique en présence d'une dissolution contenant du phosphate de soude, l'oxyde d'étain qui se produit entraîne l'acide phosphorique, partiellement ou en totalité, suivant la proportion de métal employée ; pour qu'il ne reste plus du tout d'acide phosphorique dans la liqueur acide, il faut que le poids de l'étain soit d'au moins vingt fois celui de l'acide phosphorique. Cette réaction peut encore être appliquée à des dissolutions contenant diverses bases ; l'acide phosphorique est précipité en totalité avec l'oxyde d'étain ; mais, en général, cet oxyde entraîne également une proportion plus ou moins forte de toutes les bases que renferme la dissolution, et il ne peut en être purifié par des

lavages avec de l'acide azotique étendu. On ne peut pas obtenir la séparation suffisamment nette de l'acide phosphorique d'avec les oxydes ; ce défaut de netteté dans la séparation, et les difficultés qu'apporte à la plupart des opérations chimiques la présence d'une proportion considérable d'étain, empêchent d'employer dans les analyses la réaction dont nous venons de parler.

Sels de protoxyde et de sesqui-oxyde d'uranium. — Le phosphate de soude donne un précipité vert pâle dans une dissolution de protoxyde d'uranium ; le phosphate est insoluble dans l'eau et même dans l'acide chlorhydrique étendu ; il peut être lavé assez facilement avec de l'eau acidulée par cet acide ; il est, au contraire, partiellement soluble dans l'acide azotique, qui fait passer en partie le protoxyde d'uranium à l'état de sesqui-oxyde.

Les dissolutions de sesqui-oxyde d'uranium, lorsqu'elles ne renferment pas un excès d'acide, sont précipitées en blanc jaunâtre par le phosphate de soude, mais dans les liqueurs un peu acides et étendues, il ne se forme aucun précipité. Dans une liqueur contenant du phosphate de soude, acidulée par l'acide acétique, l'acétate de sesqui-oxyde d'uranium donne un précipité blanc jaunâtre de phosphate d'uranium ; il est un peu gélatineux, difficile à filtrer ; mais la précipitation de l'acide phosphorique est complète.

On a proposé d'utiliser l'insolubilité du phosphate de protoxyde d'uranium, dans des dissolutions chlorhydriques notablement acides, comme moyen de séparation de l'acide phosphorique d'avec la plupart des bases ; ce moyen est peu employé dans les analyses quantitatives, à cause de la difficulté que présente le dosage de l'acide phosphorique dans le précipité de phosphate d'uranium. Il est, d'ailleurs, peu commode de préparer et de conserver des dissolutions acides qui renferment la totalité de l'uranium à l'état de protoxyde.

Alumine. — *Peroxyde de fer.* — Quand on met en suspension, dans une dissolution de phosphate de soude, de l'alumine ou du peroxyde de fer à l'état d'hydrates encore humides, l'acide phosphorique est progressivement séparé de sa combinaison avec l'alcali : il se forme du phosphate d'alumine ou de peroxyde de fer, tous deux complètement insolubles quand les hydrates sont employés en grand excès. Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant les

quantités des différents corps mis en présence, la dissolution ne renferme plus que l'alcali ; la partie insoluble contient tout l'acide phosphorique, mais en outre une proportion très-notable de l'alcali. On enlève par des lavages prolongés, faits à l'eau bouillante, une partie de l'alcali, qui semble être retenue seulement par adhérence, mais il en reste toujours une certaine proportion, qui doit être considérée, pour ce motif, comme étant à l'état de combinaison chimique avec l'alumine ou avec l'oxyde de fer.

Plusieurs oxydes métalliques se comportent à peu près de la même manière, mais aucune de ces actions ne peut être utilisée pour la séparation de l'acide phosphorique et des alcalis.

Carbonates alcalins. — Les phosphates insolubles ou peu solubles dans l'eau sont tous partiellement décomposés par les carbonates alcalins, soit par voie sèche, soit par voie humide, c'est-à-dire par fusion au creuset de platine, ou par ébullition prolongée dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin. La décomposition est plus ou moins avancée, suivant la nature de l'oxyde combiné avec l'acide phosphorique, suivant l'excès de carbonate, suivant la température à laquelle se fait la fusion, suivant le degré de concentration de la dissolution alcaline ; mais cette décomposition n'est jamais complète.

Les alcalis caustiques se comportent à peu près comme les carbonates ; ils agissent avec un peu plus d'énergie pour enlever l'acide phosphorique à certains oxydes métalliques, par exemple aux peroxydes de fer, de nickel, de cobalt, etc. ; leur action est, au contraire, plus faible sur les phosphates des terres alcalines, et généralement sur les phosphates de tous les oxydes qui peuvent former des carbonates par double décomposition.

En aucun cas, on ne peut espérer la décomposition complète des phosphates ; c'est à peine si on peut obtenir, dans les conditions les plus favorables, une séparation approximative de l'acide phosphorique ; elle suffit tout au plus dans les analyses rapides des minerais et des produits d'usines.

Molybdate d'ammoniaque. — Quand on verse dans une dissolution de molybdate d'ammoniaque, acidifiée par l'acide azotique, une liqueur également acide et contenant de l'acide phosphorique, on voit se former un précipité jaune, qui reste assez longtemps en suspension ; quand il est complètement rassemblé, il paraît d'un jaune très-vif ; on peut reconnaître avec une forte loupe qu'il est

en grains cristallins. Ce précipité contient de l'acide phosphorique, de l'acide molybdique, de l'ammoniaque et de l'eau.

Lorsqu'on opère sur des dissolutions qui doivent contenir des quantités un peu grandes d'acide phosphorique, on n'a pas besoin de chauffer les deux dissolutions avant de les mélanger, le précipité jaune apparaît avec une netteté suffisante pour mettre hors de doute la présence de l'acide phosphorique. Lorsqu'il s'agit, au contraire, de reconnaître des traces de cet acide, il faut prendre des précautions minutieuses sur lesquelles nous devons insister.

La dissolution de molybdate d'ammoniaque, acidifiée par l'acide azotique, est chauffée jusqu'à l'ébullition, et maintenue pendant plusieurs heures à cette température ; il se forme presque toujours un dépôt blanc, quelquefois un dépôt jaunâtre, qui contient de l'acide molybdique et de l'acide azotique. Ce dépôt est séparé par filtration ou par décantation, et la dissolution est de nouveau chauffée à 100 degrés pendant plusieurs heures. Quelquefois il se produit encore un nouveau précipité analogue au premier ; dans ce cas, la liqueur, de nouveau décantée ou filtrée, est encore une fois portée à l'ébullition ; on continue ces actions successives de la chaleur jusqu'à ce qu'on obtienne une dissolution acide, contenant de l'acide molybdique, de l'acide azotique et de l'ammoniaque, et qui ne se trouble plus quand on la fait chauffer.

Dans la dissolution acide, ainsi préparée, chauffée à 80 degrés environ, on verse peu à peu la liqueur acide dans laquelle on veut constater la présence de l'acide phosphorique, et on fait chauffer pendant quelques heures. Il se forme, soit immédiatement, soit au bout d'un certain temps, un trouble jaunâtre, qui se rassemble ensuite en un précipité d'un beau jaune, dont l'apparition est un caractère parfaitement certain de la présence de l'acide phosphorique. Ce caractère est extrêmement sensible et permet de reconnaître de simples traces d'acide phosphorique ; il perdrait toute sa netteté, si on n'avait pas soin de préparer la dissolution du molybdate d'ammoniaque avec les précautions que nous avons indiquées.

La réaction est peut-être un peu plus nette quand on se sert d'acide azotique pour acidifier les deux dissolutions que lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique ; ainsi, avec l'acide chlorhydrique

on n'obtient qu'une simple coloration jaune du molybdate, lorsque l'acide phosphorique est en très-petite quantité, tandis qu'avec l'acide azotique il se forme toujours un précipité. Cependant la réaction est encore très-nette, et il ne faut pas attacher une trop grande importance à n'opérer qu'en présence de l'acide azotique.

Il est essentiel de suivre, pour les opérations, la marche que nous avons indiquée, et de ne pas verser le molybdate dans la liqueur qui contient, ou doit contenir, l'acide phosphorique. Le composé jaune, insoluble dans les acides, se dissout aisément dans les dissolutions neutres ou acides, contenant de l'acide phosphorique; en versant une proportion insuffisante de molybdate dans une liqueur qui contient une quantité un peu grande d'acide phosphorique, on pourrait n'obtenir aucun précipité, même en faisant chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures.

L'excès de molybdate d'ammoniaque qu'il est nécessaire d'employer est considérable; on peut s'en rendre compte d'après la composition du précipité jaune; il contient :

Acide phosphorique.....	3,607
Acide molybdique.....	86
Eau et ammoniaque.....	10,393
	<hr/>
	100,000

Nous ferons observer, en outre, que la dissolution de molybdate d'ammoniaque, traitée par l'acide azotique, et portée à l'ébullition jusqu'au moment où il ne se forme plus de précipité, laisse déposer depuis les deux tiers jusqu'aux trois quarts de l'acide molybdique qu'elle contient; il ne reste donc que très-peu d'acide molybdique dans la liqueur acide employée comme réactif. Pour que le composé jaune d'acide molybdique et d'acide phosphorique puisse se séparer, il est indispensable que la précipitation de l'acide phosphorique soit complète; il faut donc que le réactif contienne au moins 40 parties d'acide molybdique pour 1 partie d'acide phosphorique existant dans la liqueur proposée, et par conséquent il est essentiel de se servir d'un volume de la dissolution azotique de molybdate qui paraîtrait, sans les considérations précédentes, tout à fait en dehors des proportions dans lesquelles on doit employer les réactifs les plus usuels.

L'acide arsénique donne également un précipité jaune avec le molybdate d'ammoniaque, acidifié par l'acide azotique; l'aspect

de ce composé insoluble est identique avec celui du précipité qui renferme l'acide phosphorique ; il ne faut donc chercher à reconnaître, par le molybdate d'ammoniaque, l'un de ces deux acides que lorsqu'on est certain de l'absence de l'autre acide. Il faut également s'assurer que les dissolutions ne renferment pas de silice, parce qu'elle produit aussi un précipité jaune avec le molybdate d'ammoniaque acidifié par l'acide azotique.

Action des réductifs. — Plusieurs phosphates sont décomposés par la chaleur, ce sont ceux dont les bases sont volatiles ou décomposables ; la température à laquelle a lieu la décomposition est toujours notablement plus élevée que celle à laquelle se produirait la volatilisation ou la décomposition de la base, si elle n'était pas combinée avec l'acide phosphorique.

Le charbon et les gaz réductifs enlèvent l'oxygène au phosphore dans la plupart des phosphates ; les produits de la décomposition varient beaucoup avec la nature des oxydes, avec leur énergie comme bases, et leur réduction plus ou moins facile.

Les phosphates des oxydes des métaux proprement dits, mélangés avec du charbon et chauffés au rouge vif, donnent presque tous une certaine proportion de phosphures métalliques ; le produit de la calcination, traité par l'eau ou par l'acide chlorhydrique faible, laisse dégager de l'hydrogène phosphoré, facilement reconnaissable à son odeur, et s'enflammant quelquefois au contact de l'air.

Les phosphates des terres, des terres alcalines et des alcalis, chauffés très-fortement après avoir été mélangés avec du charbon, sont partiellement réduits ; une partie du phosphore se volatilise, mais il ne se forme pas, en général, de phosphures. On n'arriverait donc pas toujours à reconnaître la présence de l'acide phosphorique dans une matière minérale, en cherchant à distinguer l'odeur de l'hydrogène phosphoré que produirait l'acide chlorhydrique, agissant sur le produit obtenu en calcinant la matière proposée avec du charbon.

Les gaz réductifs, notamment ceux qui sont produits dans les foyers ou dans les appareils de calcination employés au laboratoire, exercent sur les phosphates une action bien plus faible que celle du charbon intimement mélangé avec les sels. Il faut cependant se tenir en garde contre cette action, quand on calcine les phosphates dans des creusets ou dans des capsules en platine :

sous les deux influences réunies, des gaz réductifs et du métal, il se forme du phosphore de platine; l'analyse est manquée, le creuset et la capsule sont mis hors de service. On peut fréquemment éviter la réduction du phosphate en écartant les charbons dans le four, ou en disposant les appareils de telle manière que les gaz, dans lesquels se trouve le creuset ou la capsule, contiennent un excès d'air atmosphérique.

Action des métaux. — Plusieurs métaux décomposent, au moins partiellement, les phosphates à une température très-élevée; l'action du potassium est rapide et énergique; elle peut servir à constater la présence de l'acide phosphorique dans les substances minérales. Voici dans quelles conditions il faut opérer :

La matière parfaitement desséchée, et même entièrement privée d'eau par calcination quand elle renferme des composés hydratés, est pulvérisée, puis introduite avec de petits morceaux de potassium dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités. Le mélange est chauffé au rouge sombre pendant quelques minutes; après refroidissement, les matières contenues dans le tube sont mises en contact avec l'eau; il se produit de l'hydrogène phosphoré toutes les fois que la substance proposée contient de l'acide phosphorique. Ce caractère n'est pas aussi sensible que la réaction du molybdate d'ammoniaque, car on n'obtient à l'état d'hydrogène phosphoré qu'une portion assez faible du phosphore contenu dans l'acide phosphorique. Le potassium n'agit que sur une partie du phosphate, et forme par son action deux composés, du phosphore et du phosphate, dont un seul produit de l'hydrogène phosphoré au contact de l'eau.

Action des acides. — La plupart des phosphates insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides; ces dissolutions sont employées assez fréquemment dans les analyses par la séparation de l'acide phosphorique d'avec les oxydes qui lui sont combinés. Les séparations se font généralement par précipitation des métaux à l'état de sulfures, ou à l'état de combinaisons salines insolubles dans les liqueurs acides; nous en citerons quelques exemples.

Dans les dissolutions chlorhydriques des phosphates des métaux proprement dits, les agents ordinaires de sulfuration des métaux par voie humide sont employés pour précipiter les sulfures métalliques; ces sulfures, quand ils ont été lavés avec les soins convenables, ne retiennent pas d'acide phosphorique. On

se sert, suivant la nature des métaux, d'hydrogène sulfuré seul, ou bien d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque ; on peut même assez souvent saturer d'abord les acides par l'ammoniaque, qui donne un précipité d'oxyde entraînant tout ou partie de l'acide phosphorique, et faire agir ensuite le sulfhydrate sur le précipité encore humide.

Lorsqu'il s'agit de métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate, on traite encore la liqueur acide par l'ammoniaque et le sulfhydrate en excès ; la dissolution contient les métaux à l'état de sulfosels et l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'ammoniaque ; en décomposant le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique, on détermine la précipitation des sulfures métalliques, l'acide phosphorique reste en entier dissous.

Ces diverses réactions ne sont plus applicables quand les phosphates proposés contiennent, avec les métaux sulfurables par voie humide, d'autres métaux qui ne le sont pas ; en présence de l'oxyde de chrome, de l'alumine, de la chaux, etc., il est impossible d'employer l'ammoniaque et le sulfhydrate pour séparer l'acide phosphorique des métaux, tels que le fer, le zinc. Les sulfures métalliques précipités seraient mélangés de phosphates de chrome, d'alumine, de chaux, etc., insolubles ou peu solubles dans une liqueur ammoniacale.

L'acide sulfurique et, plus rarement, l'acide chlorhydrique sont employés pour séparer l'acide phosphorique de plusieurs oxydes avec lesquels ils forment des composés insolubles ; c'est encore sur des dissolutions des phosphates dans les acides étendus qu'il convient d'opérer pour obtenir des séparations suffisamment nettes.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Nous avons dû insister un peu longuement sur les propriétés et sur les caractères généraux des phosphates, parce que l'acide phosphorique est un des corps dont le dosage se présente le plus fréquemment, et parce que les difficultés sérieuses que l'on a presque toujours à surmonter, pour séparer et pour doser cet acide, exigent la connaissance parfaite de toutes les propriétés générales des phosphates. Il nous reste à rappeler brièvement quels sont, parmi les caractères exposés ci-dessus, ceux qui sont employés de préférence pour constater la présence de l'acide phosphorique dans une substance minérale.

Lorsqu'il s'agit exclusivement de la recherche qualitative de l'acide phosphorique, le caractère le plus certain et le plus sensible est le précipité jaune produit dans une dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque. Lorsqu'on doit, au contraire, faire l'analyse qualitative d'un minéral, et chercher quels sont les oxydes métalliques, les terres et les terres alcalines qu'il contient en même temps que l'acide phosphorique, il est nécessaire de procéder avec les mêmes soins, et par les mêmes opérations, que pour l'analyse quantitative. Il faut d'abord séparer l'acide des bases par les méthodes que nous indiquerons bientôt, et constater la présence de l'acide phosphorique par la formation du phosphate double de magnésic et d'ammoniaque. L'opération qualitative sert en même temps au dosage de l'acide, souvent même à la détermination d'un certain nombre de bases.

La production d'hydrogène phosphoré à la suite de la calcination avec du potassium métallique est un caractère très-rarement employé.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Le dosage de l'acide phosphorique doit être fait par des procédés très-différents, suivant la nature des bases qui lui sont combinées, ou qui se trouvent en même temps que lui dans les substances proposées; nous ferons connaître les méthodes qui sont employées dans les cas les plus usuels; nous indiquerons les principales difficultés, ainsi que les causes d'erreur dans les séparations et dans les dosages. Les dissolutions obtenues dans les opérations analytiques contiennent généralement l'acide tribasique, et nous admettrons dans tout ce qui va suivre que l'acide est entièrement à cet état.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET EAU. — Commençons par le cas le plus simple, par la détermination de l'acide phosphorique contenu dans une dissolution qui ne renferme aucune base et aucun autre acide; plusieurs procédés ont été proposés, nous indiquerons ceux qui peuvent donner assez simplement des résultats à peu près exacts.

Premier
procédé.

On peut doser l'acide phosphorique en suivant la méthode générale de la détermination de l'eau dans les acides. On place

dans un grand creuset de porcelaine, taré ou pesé, un volume exactement mesuré de l'acide proposé, avec un petit excès d'oxyde de plomb hydraté, séché à 100 degrés tout au plus ; on doit avoir déterminé par une expérience préalable, par fusion dans un creuset de porcelaine, à quel poids d'oxyde fondu correspond le poids employé d'oxyde de plomb hydraté. L'hydrate est préférable à la litharge fondue et pulvérisée, parce qu'il se combine bien plus aisément avec l'acide phosphorique.

On fait chauffer doucement pendant plusieurs heures, on évapore lentement à sec, et on élève la température jusqu'au rouge, ou tout au moins jusqu'à ce que l'oxyde de plomb en excès commence à entrer en fusion. On laisse refroidir et on pèse ; la proportion de l'acide phosphorique s'obtient en retranchant du poids total la tare du creuset et le poids de l'oxyde de plomb anhydre.

On étend de beaucoup d'eau un volume ou un poids déterminé de l'acide proposé ; on ajoute à la liqueur une dissolution de peroxyde de fer, contenant un poids connu P de peroxyde de fer anhydre ; on précipite par l'ammoniaque ; le peroxyde de fer entraîne la totalité de l'acide phosphorique quand l'oxyde est en excès considérable relativement à l'acide. Le précipité lavé à l'eau bouillante est séché à 100 degrés et séparé du papier ; le filtre est brûlé à part, les cendres et le précipité sont calcinés au rouge vif dans une capsule de porcelaine, et pesés après refroidissement. Le filtre sur lequel on reçoit le précipité volumineux de peroxyde de fer étant nécessairement un peu grand, il est indispensable de tenir compte des cendres du papier. Du poids obtenu, ainsi corrigé, on retranche celui de l'oxyde de fer employé ; la différence est le poids cherché de l'acide.

Deuxième
procédé.

Observation. — Le phosphate de peroxyde de fer n'étant insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux qu'en présence d'un grand excès d'oxyde de fer, il faut employer au moins quatre fois autant de peroxyde qu'il en faudrait pour former un phosphate tribasique ; le lavage du précipité est très-long, et la calcination demande beaucoup d'attention, ainsi que nous l'exposerons en traitant du dosage du fer ; on évite difficilement quelques décrépitations qui peuvent faire perdre une partie de la matière. Le poids de l'acide phosphorique, évalué par différence, est une fraction assez faible du poids de la ma-

tière que l'on pèse. Les pertes qui peuvent avoir lieu pendant la calcination, les erreurs commises dans les pesées, ont une influence notable sur l'exactitude de l'évaluation de l'acide phosphorique ; l'incertitude du dosage est d'autant plus grande que l'acide est en quantité plus faible.

Troisième
procédé.

On étend encore de beaucoup d'eau un volume ou un poids déterminé de l'acide ; on ajoute à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique et du chlorure de calcium ; on sature ensuite par l'ammoniaque ; il se forme un précipité de phosphate de chaux, qui se rassemble lentement, surtout à froid. On fait chauffer sur le bain de sable, à une température un peu inférieure à l'ébullition, pendant vingt-quatre heures ; après ce temps, le précipité est ordinairement bien rassemblé et l'excès d'ammoniaque a été expulsé par la chaleur ; on filtre, on lave à l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés.

Le précipité est séparé du papier, ce dernier est brûlé à part ; le phosphate de chaux, réuni aux cendres du filtre, est calciné au rouge dans une capsule de porcelaine, et enfin pesé après refroidissement. La composition de ce phosphate est assez incertaine, et on n'aurait pour l'acide phosphorique qu'une approximation douteuse en admettant que le sel calciné répond à la formule $P_2O_3 + 2CaO$, et qu'il contient 55 pour 100 d'acide phosphorique. Il est indispensable de faire le dosage de la chaux, afin de déterminer l'acide phosphorique par différence, en retranchant le poids de la chaux de celui du phosphate calciné.

Pour doser la chaux, on met le phosphate dans une capsule de porcelaine, avec une proportion d'acide sulfurique assez grande pour transformer la matière solide en une bouillie un peu liquide ; on laisse l'acide agir pendant plusieurs heures, à une douce chaleur, afin d'être certain que l'action de l'acide sulfurique a pu s'exercer sur toutes les parties du phosphate de chaux. On laisse refroidir, on traite par un volume un peu considérable d'alcool, et on fait passer toute la matière dans une fiole ; on agite vivement pendant quelques minutes, on bouche la fiole et on la laisse en repos pendant un jour entier. Sous l'influence de l'alcool la chaux passe en totalité à l'état de sulfate neutre de chaux, assez nettement insoluble dans la liqueur acide et alcoolique, pourvu que celle-ci ne contienne qu'un très-faible excès

d'acide sulfurique libre. L'acide phosphorique, entièrement séparé de la chaux, reste dissous.

Le sulfate de chaux est lavé avec de l'alcool, séché, calciné et pesé; il contient 41,58 pour 100 de chaux. Ce dosage est assez difficile à réussir, mais il peut être fait avec assez d'exactitude, et par conséquent on obtient, ou du moins il est possible d'obtenir, une évaluation suffisamment approchée de l'acide phosphorique contenu dans le phosphate de chaux.

La plus grande difficulté de la méthode en question est la précipitation complète de la chaux à l'état de phosphate. Ce composé étant un peu soluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux, il en reste une petite quantité dans la dissolution, ce qui tend à faire évaluer trop bas la proportion de l'acide phosphorique. D'un autre côté, la liqueur ammoniacale contenant du chlorure de calcium, exposée longtemps à l'air, absorbe un peu d'acide carbonique; le carbonate d'ammoniaque qui est produit précipite un peu de chaux à l'état de carbonate. Il peut en résulter une erreur dans l'évaluation de l'acide phosphorique, si on n'a pas l'attention de calciner le précipité à une température assez élevée pour chasser tout l'acide carbonique du carbonate de chaux; tout l'acide carbonique qui reste dans le précipité après calcination est compté comme acide phosphorique. Cette cause d'erreur agit en sens contraire de celle que nous avons d'abord signalée; elle tend à faire évaluer trop haut la proportion de l'acide phosphorique.

Nous ferons observer qu'il est à peu près impossible d'éviter que le précipité de phosphate soit accompagné d'un peu de carbonate de chaux, et qu'il ne faut jamais considérer le précipité calciné comme contenant l'acide phosphorique et la chaux dans des proportions définies; le dosage ultérieur de la chaux à l'état de sulfate est indispensable toutes les fois qu'on veut obtenir une certaine approximation par l'acide phosphorique.

On dose assez souvent l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie, et ce procédé a sur les précédents l'avantage de pouvoir être appliqué quand la liqueur proposée contient d'autres acides que l'acide phosphorique.

On verse dans la liqueur, étendue de beaucoup d'eau, une dissolution de sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, de sel ammoniac et d'ammoniaque en excès; on agite vivement pendant quelques instants, et on laisse en repos pendant au moins

Quatrième
procédé.

douze heures. Il se forme un précipité de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque ; il se produit rapidement dans des liqueurs un peu concentrées, très-lentement dans des dissolutions étendues, et s'attache toujours en partie aux parois de la fiole. On fait passer sur un filtre toute la partie du précipité qu'il est possible de mettre en suspension dans le liquide en agitant vivement. Le reste, c'est-à-dire la partie collée contre le verre, est dissous dans une petite quantité d'acide azotique étendu, et précipité tout de suite par l'ammoniaque ; ce second précipité est réuni au premier. On lave pendant quelque temps avec de l'eau chargée d'ammoniaque, puis on sèche le filtre et on calcine le précipité au rouge, après avoir séparé et brûlé le papier. Il est prudent de brûler le filtre dans une capsule de porcelaine, parce que le platine pourrait être un peu attaqué ; la calcination du précipité lui-même doit également se faire dans la porcelaine. L'ammoniaque est expulsée par la chaleur, et la matière calcinée est le phosphate $P_2O_5 + 2Mg, O$, qui contient 63,39 pour 100 d'acide phosphorique.

Observations. — On réussit assez bien ce dosage quand on a l'habitude de l'effectuer, on n'obtient au contraire qu'une approximation douteuse quand on traite le précipité de la même manière que ceux obtenus dans les opérations les plus ordinaires. Le phosphate double étant seulement peu soluble dans l'eau ammoniacale, on dissout une partie du précipité, si on cherche à le laver complètement, et à lui enlever la totalité des sels ammoniacaux et du sulfate de magnésie, dont il est imprégné au moment de sa formation. Il faut arriver à une compensation à peu près exacte entre la proportion du sel de magnésie qu'on laisse avec le phosphate et la partie du phosphate qui est entraînée par les lavages, ou qui n'est pas précipitée par suite de l'extension de la liqueur ammoniacale.

La compensation dépend de deux conditions principales : le degré d'extension de la liqueur dans laquelle on fait la précipitation, et la quantité de sulfate de magnésie employée ; la longueur du lavage du filtre. La précipitation est plus complète, mais le phosphate est imprégné d'une plus grande quantité de sel de magnésie, quand on opère dans une dissolution concentrée et avec un excès de réactif, et il est bien difficile de saisir le moment auquel il convient d'arrêter le lavage ; c'est pour ce motif que nous conseillons d'étendre la liqueur pro-

posée et de n'employer qu'un petit excès de sulfate de magnésie ; cependant il n'est possible de fixer ni le degré d'extension, ni l'excès de réactif ; c'est à chaque chimiste à se faire, par quelques tâtonnements, la manière d'opérer qui lui réussit le mieux.

Nous avons indiqué de précipiter l'acide phosphorique par le sulfate de magnésic et d'ammoniaque ; on peut sans aucun inconvénient employer un autre sel double de magnésie, ou bien encore le mélange de deux dissolutions, l'une d'un sel ammoniacal, l'autre d'un sel magnésien ; la seule condition essentielle à remplir est que le réactif ne laisse pas précipiter de la magnésie quand on ajoute l'ammoniaque en excès.

Matières organiques. — On n'a pas encore étudié avec les soins convenables l'influence que les matières organiques, en général, peuvent exercer sur la précipitation des phosphates insolubles dans les liqueurs neutres ou ammoniacales ; mais on sait que cette influence peut être très-grande dans certains cas. Avant d'employer l'un ou l'autre des procédés que nous venons d'indiquer pour doser l'acide phosphorique dans une liqueur contenant, même en très-petites quantités, certaines matières organiques, il est indispensable de se rendre compte de leur nature et de l'action qu'elles peuvent avoir dans les opérations.

Les deux premiers procédés sont presque toujours inapplicables ; en effet :

Dans le premier, la matière organique se retrouve avec le phosphate et avec l'oxyde de plomb, et agit comme réductif pendant la calcination, à moins cependant que la matière ne soit assez volatile pour être expulsée entièrement pendant l'évaporation, auquel cas sa présence est sans aucun inconvénient ;

Dans le second, la présence d'une matière organique s'oppose en général à la précipitation complète du peroxyde de fer par l'ammoniaque, et on ne peut plus rien conclure de l'augmentation de poids de l'oxyde de fer.

Le troisième procédé donne encore des résultats assez exacts quand les matières organiques ne sont pas de nature à former des composés insolubles ou peu solubles avec la chaux ; il faut seulement faire attention que le phosphate précipité peut être imprégné d'une certaine quantité de ces matières, et qu'on doit éviter leur action réductrice pendant la calcination, en opérant dans une atmosphère très-oxydante, par exemple, sous le moufle d'un four de

coupelle. Il est toujours très-prudent de ne pas se servir d'une capsule de platine pour cette calcination. En présence de l'acide tartrique et de toutes les matières qui forment avec la chaux des composés peu solubles, il ne faut jamais employer ce procédé de dosage; le phosphate serait mélangé avec le composé organique de la chaux, et pendant la calcination on arriverait difficilement à brûler la totalité de la matière organique sans réduire une partie de l'acide phosphorique : l'évaluation de cet acide serait incertaine.

Le quatrième procédé, dans lequel on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, réussit encore en présence de l'acide tartrique et de la plupart des acides et des matières organiques, parce que la magnésie ne forme que très-peu de composés organiques insolubles dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Il faut cependant prendre quelques précautions spéciales quand on doit précipiter l'acide phosphorique en présence de l'acide tartrique, ce qui se présente quelquefois dans les analyses des minéraux.

Le tartrate de magnésie forme avec les sels ammoniacaux du tartrate double qui est peu soluble et cristallise assez facilement; lorsque l'acide tartrique est seulement en très-petite proportion, et quand on a soin de précipiter l'acide phosphorique dans une liqueur un peu étendue, le phosphate de magnésie et d'ammoniaque ne retient pas une quantité appréciable de tartrate; on peut conduire les opérations absolument comme en l'absence de l'acide tartrique. Lorsque, au contraire, la liqueur proposée renferme plusieurs grammes de cet acide, le précipité de phosphate est mélangé avec une proportion très-notable de tartrate, qu'on ne peut pas lui enlever par des lavages prolongés, puisque ces lavages feraient perdre trop de phosphate : le dosage est généralement manqué. On est averti de la présence du tartrate dans le phosphate par la couleur noire que prend le précipité pendant la calcination : lorsqu'on s'aperçoit à temps de cette coloration, on peut obtenir une certaine approximation pour le dosage de l'acide phosphorique; il faut pour cela se hâter de retirer la capsule, la laisser refroidir, dissoudre le phosphate dans l'acide chlorhydrique étendu et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Ce second précipité, lavé pendant peu de temps avec de l'ammoniaque, contient à peu près la totalité de l'acide phosphorique, et ne renferme plus une quantité appréciable d'acide tartrique.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET ALCALIS. — Le dosage de l'acide phosphorique est presque toujours difficile et peu exact lorsqu'on doit le faire dans des dissolutions, alcalines ou acides, contenant une ou plusieurs bases : nous prendrons d'abord le cas le plus simple, celui dans lequel on peut arriver à une approximation satisfaisante, une dissolution contenant seulement des alcalis, ou des carbonates alcalins, et de l'acide phosphorique. Plusieurs procédés peuvent être employés pour la séparation et pour le dosage de l'acide.

L'acide phosphorique est séparé et dosé à l'état de phosphate de bismuth. — La dissolution un peu étendue est acidifiée par l'acide azotique et chauffée à près de 100 degrés ; elle est ensuite traitée par un petit excès d'azotate de bismuth ; ce réactif est préparé en dissolvant dans l'acide azotique faible le sous-azotate de bismuth, et en ajoutant assez d'acide pour que la liqueur puisse être portée à l'ébullition sans se troubler.

Premier
procédé.

Dès que les deux dissolutions acides sont mélangées, il se forme un précipité cristallin de phosphate de bismuth, qui se rassemble très-vite, et qu'on doit laver, d'abord par décantation, ensuite sur le filtre, avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, et en dernier lieu avec de l'eau bouillante. Quand le lavage est terminé, on sèche le filtre, on détache avec grand soin le précipité du papier ; on brûle le papier dans une capsule de porcelaine et sous le moufle, puis on calcine au rouge sombre le précipité réuni aux cendres du filtre. Le phosphate de bismuth ainsi obtenu contient, comme nous l'avons dit plus haut, 24 pour 100 d'acide phosphorique. Le dosage est très-exact, il est terminé en peu de temps et n'exige pas de précautions extraordinaires ; mais il est essentiel que la dissolution proposée ne renferme pas d'autre acide que les acides azotique et phosphorique, et pas d'autres bases que les alcalis fixes ou l'ammoniaque.

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate de plomb. — La dissolution proposée, légèrement acidifiée par l'acide azotique, et de plus très-étendue d'eau, est traitée par l'azotate de plomb, également en dissolution étendue ; l'excès d'acide est ensuite saturé par l'ammoniaque. Tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de plomb. Ce composé est assez nettement insoluble dans une liqueur peu ammoniacale, et peut être lavé facilement avec de l'eau bouillante ; les soins qu'il

Deuxième
procédé.

convient d'apporter au lavage dépendent de la proportion des sels alcalins qui restent en dissolution ; quand il y a peu d'alcalis, on peut filtrer tout de suite et laver le précipité sur le filtre ; quand il y a beaucoup d'alcalis, il est bon de commencer par des décantations.

Dans tous les cas, le phosphate de plomb doit être reçu sur un filtre pesé d'avance ; quand le lavage est terminé, on sèche à 100 degrés et on pèse : l'augmentation de poids du papier donne le poids P du précipité sec ; on détache aussi bien que possible la matière du filtre, et on prend le poids P' de la partie séparée.

Le précipité simplement séché contient du phosphate de plomb dont la composition est bien définie, mais qui est mélangé avec une proportion variable d'hydrate et de carbonate de plomb, provenant de l'action de l'ammoniaque (toujours plus ou moins carbonaté) sur l'azotate de plomb : le poids P ne peut donc pas servir au calcul direct de la proportion de l'acide phosphorique.

Il faut commencer par déterminer la somme des poids de l'acide phosphorique et de l'oxyde de plomb, en chassant l'eau et l'acide carbonique par une calcination modérée dans une capsule de porcelaine, peser le mélange et doser l'oxyde de plomb, afin de pouvoir évaluer l'acide phosphorique par différence. Comme la calcination ne peut être faite en présence du papier, qui réduirait une partie de l'oxyde de plomb, et qu'il est même impossible d'éviter une réduction partielle de l'oxyde métallique en brûlant le papier à part, on est forcé d'opérer seulement sur le poids P' du précipité séparé du filtre, et de calculer ensuite les résultats qu'on aurait obtenus avec le précipité tout entier, dont le poids est P .

La calcination du phosphate impur, séparé du filtre, se fait dans une capsule de porcelaine, tarée ou pesée d'avance, et à une température un peu supérieure au rouge sombre. Cette opération est un peu délicate ; il faut expulser toute l'eau et tout l'acide carbonique, sans chauffer au point de faire fondre l'oxyde de plomb, et sans permettre une peroxydation même partielle de cet oxyde ; on arrive au résultat désiré en ne dépassant que très-peu le rouge sombre, et en réglant le feu de telle manière que les gaz qui entourent la capsule ne soient ni oxydants ni réductifs. Il est, d'ailleurs, prudent de couvrir la capsule avec une plaque de porcelaine, ou avec une feuille de platine.

Après le refroidissement, on prend le poids P'' de la matière

calcinée, qui contient seulement l'acide phosphorique et l'oxyde de plomb. Pour doser le plomb, on dissout cette matière dans l'acide chlorhydrique très-étendu, on précipite le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et on transforme le sulfure en sulfate, comme nous l'indiquerons plus tard : le dosage du plomb à l'état de sulfate est assez exact, et permet de calculer avec une grande approximation le poids A cherché de l'oxyde de plomb.

$(P'' - A) \frac{P}{P'}$ représente la proportion de l'acide phosphorique contenu dans la dissolution proposée.

Observations. — La méthode que nous venons d'exposer permet de faire avec assez d'exactitude la séparation et les dosages des alcalis et de l'acide phosphorique. Les alcalis se trouvent dans une dissolution un peu étendue, dans laquelle on n'a introduit d'autres réactifs que l'ammoniaque et l'azotate de plomb; ces corps n'apportent pas des difficultés sérieuses au dosage de la potasse ou de la soude. L'acide phosphorique est dans une dissolution qui ne renferme que de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré. Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on pourrait aisément peser l'acide à l'état de phosphate de chaux, ou à l'état de phosphate de magnésie. On obtient des résultats plus exacts en déterminant l'acide phosphorique par différence, parce que le dosage du plomb à l'état de sulfate est plus certain que celui de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux ou de magnésie.

On précipite l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque. — La dissolution proposée est acidifiée par l'acide azotique, chauffée jusqu'à près de 100 degrés, et versée progressivement dans une liqueur acide contenant du molybdate d'ammoniaque et de l'acide azotique, préparée avec les précautions précédemment indiquées. Il se forme un précipité jaune qui contient tout l'acide phosphorique.

Quand le composé insoluble est bien rassemblé, on décante la liqueur claire et on vérifie que la précipitation de l'acide phosphorique a été complète : pour cela on verse la liqueur décantée dans une dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque et on porte à l'ébullition : s'il ne se produit aucun trouble, on est certain d'avoir employé un excès suffisant de molybdate et on peut continuer les opérations.

Troisième
procédé.

Le précipité jaune est lavé d'abord par décantation avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide azotique, puis jeté sur un filtre pesé d'avance : le lavage est achevé avec de l'eau chaude ; quand il est terminé, on fait sécher à 100 degrés le filtre et le précipité, puis on pèse. On retranche le poids du papier, ce qui donne par différence le poids du précipité ; le composé d'acide phosphorique, d'acide molybdique, d'ammoniaque et d'eau, renferme, d'après des expériences récentes, 3,607 pour 100 d'acide phosphorique.

Nous devons dire cependant que la composition du précipité dépend très-probablement de la manière dont toute l'opération est conduite ; il est par conséquent prudent d'essayer d'abord l'action du réactif sur des quantités connues d'acide phosphorique, et de vérifier par plusieurs expériences qu'on arrive sûrement à obtenir des précipités d'une composition constante. Lorsqu'on s'est rendu complètement maître des irrégularités que ce procédé présente à des opérateurs peu exercés, on obtient pour le dosage de l'acide phosphorique une exactitude bien plus grande que par toute autre méthode ; les petites erreurs que l'on peut commettre dans les dessiccations et dans les pesées du filtre étant rendues négligeables par la faiblesse du coefficient, 3,607 pour 100, par lequel elles sont multipliées.

Cette méthode est peu appliquée, d'abord parce qu'elle exige l'emploi d'un réactif dont le prix est très-élevé, et qu'il faut souvent préparer soi-même ; ensuite parce qu'il est nécessaire d'acquiescir l'habitude de ce mode de précipitation de l'acide phosphorique par des expériences assez longues et délicates. On peut encore reprocher à cette méthode de ne pas se prêter au dosage des alcalis : ceux-ci se trouvent dans la liqueur acide qui renferme une certaine proportion d'acide molybdique ; la séparation de cet acide entraînerait à des opérations très-longues, dans lesquelles on ne pourrait éviter des pertes notables de potasse ou de soude.

Quatrième
procédé.

On sépare l'acide phosphorique à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque. — La dissolution contenant l'acide phosphorique et les alcalis, acidifiée par l'acide chlorhydrique, est traitée par un petit excès de sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, et l'acide est saturé par l'ammoniaque. Il se forme un précipité de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, qui doit être traité comme nous l'avons indiqué en parlant du dosage de l'acide phosphorique contenu seul en dissolu-

tion. On pèse le phosphate de magnésie calciné, et d'après son poids on calcule la proportion de l'acide phosphorique.

Le dosage est en général peu exact, principalement quand la dissolution renferme beaucoup d'alcalis; le précipité de phosphate double est, en effet, imprégné de sels alcalins; ils ne pourraient lui être enlevés que par un long lavage, qui ferait perdre une fraction appréciable du phosphate lui-même. On cherche bien encore à obtenir une compensation entre les sels alcalins et magnésiens, qu'on laisse dans le précipité, et la partie du phosphate qui est dissoute par les lavages; mais il est bien difficile de l'obtenir suffisamment exacte, surtout quand le précipité s'est formé dans une liqueur contenant une forte proportion de sels alcalins.

L'acide phosphorique étant ainsi séparé à l'état de phosphate de magnésie et d'ammoniaque, il est à peu près inutile de chercher à doser les alcalis; ils se trouvent dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique, de la magnésie et de l'ammoniaque; il faudrait commencer par se débarrasser de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, faire ensuite la séparation de la magnésie, et après toutes ces opérations on ne pourrait espérer aucune exactitude dans la détermination des alcalis.

Les deux premiers procédés sont donc ceux qui doivent être préférés pour la détermination de l'acide phosphorique; ce sont les seuls qui permettent de faire avec une exactitude suffisante le dosage des alcalis après la séparation de l'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET TERRES ALCALINES. — Nous indiquons, mais sans nous y arrêter, la méthode qu'on doit suivre pour analyser le phosphate de baryte ou de strontiane; nous insisterons au contraire sur les deux procédés qui doivent être employés quand l'acide phosphorique se trouve avec la magnésie et la chaux, et qui s'appliquent également quand la substance proposée contient de la baryte ou de la strontiane.

Le phosphate est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; la terre alcaline est précipitée par l'acide sulfurique; le sulfate n'entraîne pas d'acide phosphorique; cet acide peut être dosé à l'état de phosphate de magnésie, ou mieux encore déterminé par différence, quand on est certain que la matière proposée ne renferme que la terre alcaline et l'acide phosphorique.

Acide
phosphorique
baryte
ou
strontiane.

Acide
phosphorique
chaux
et magnésie.

Premier procédé. — *Séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'oxydure de mercure.* — Ce procédé est applicable à toutes les substances minérales qui contiennent, avec l'acide phosphorique, des bases fortes non suroxydables, formant des azotates qui résistent bien à l'évaporation à sec.

La substance proposée est dissoute par l'acide azotique un peu étendu, dans une capsule de porcelaine : on ajoute du mercure métallique en excès assez grand, puis on évapore lentement jusqu'à sec ; on humecte la matière desséchée avec un peu d'eau, et on évapore de nouveau, en élevant la température jusqu'à 100 degrés ; à ce moment, il doit encore rester dans la capsule une certaine quantité de mercure métallique. La matière desséchée est un mélange d'azotate et de phosphate d'oxydure de mercure, et d'azotates neutres de toutes les bases que renferme la substance soumise à l'analyse : grâce à l'excès de métal, il ne se produit pas de sels d'oxyde de mercure. En traitant cette matière par l'eau, on dissout les azotates, on filtre, et dans la dissolution on peut faire le dosage des bases après avoir séparé le mercure par l'hydrogène sulfuré, employé en grand excès.

La partie insoluble dans l'eau contient du mercure métallique, un peu de sous-azotate, et le phosphate d'oxydure de mercure. Le dosage de l'acide phosphorique contenu dans ce mélange présente quelque difficulté ; on sèche le filtre à 100 degrés, on détache autant que possible la matière du papier, on fait écouler le mercure métallique, puis on mélange intimement le phosphate avec quatre fois son volume de carbonate de soude pur ; on divise le papier en petits fragments, on les humecte légèrement et on les saupoudre de carbonate de soude. Le tout est placé dans un creuset de platine, et chauffé très-lentement jusqu'à fusion complète. Tout le mercure est volatilisé, le papier est décomposé et brûlé même en grande partie par l'acide azotique et par l'oxygène de l'oxydure de mercure ; la matière fondue ne contient que du phosphate et du carbonate de soude ; le charbon qui provient de la partie non brûlée du papier nage à la surface. On laisse refroidir et on traite par l'eau ; dans la dissolution on précipite et on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth, en opérant comme il a été dit précédemment.

La méthode que nous venons de décrire est fondée : 1° sur la solubilité des azotates de toutes les bases que renferme la sub-

stance proposé ; 2° sur l'insolubilité du phosphate d'oxydure de mercure. Or, ce phosphate n'est complètement insoluble que dans une liqueur rigoureusement neutre ; il est donc essentiel de prendre, pendant l'évaporation à sec, toutes les précautions nécessaires pour que la matière desséchée ne retienne pas la plus petite quantité d'acide azotique libre. C'est pour obtenir ce résultat que l'auteur de la méthode conseille de traiter par l'eau la matière séchée une première fois, de recommencer l'évaporation et de porter ensuite la capsule à 100 degrés. Il faut que les azotates puissent tous résister à ce traitement, afin qu'en reprenant par l'eau on obtienne la séparation exacte de l'acide phosphorique. La méthode n'est pas applicable aux substances qui contiennent de l'alumine, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, etc. ; elle n'est donc pas très-générale, car la plupart des minéraux qui contiennent de l'acide phosphorique renferment aussi de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Second procédé. — *Séparation des bases à l'état de sulfates insolubles dans l'alcool.* — Cette méthode est celle qui est employée le plus souvent pour l'analyse des phosphates de chaux, d'alumine et de magnésic ; nous la décrirons en prenant pour exemple une substance minérale contenant les trois bases et l'acide phosphorique.

On dissout les phosphates par un très-faible excès d'acide azotique, étendu dans une capsule de porcelaine ; on ajoute de l'acide sulfurique, et on évapore de manière à expulser entièrement l'acide azotique (cet acide n'est employé que pour faciliter l'action de l'acide sulfurique, qui, autrement, pourrait être incomplète par suite du peu de solubilité du sulfate de chaux). On délaye la matière dans une petite quantité d'eau et on ajoute du sulfate d'ammoniaque ; on agite vivement pendant quelques instants, et on laisse en repos pendant plusieurs heures. On fait alors passer toute la matière dans une fiole un peu grande, on ajoute un grand excès d'alcool, on agite, et on laisse en repos pendant au moins douze heures.

Les résultats obtenus sont les suivants : l'acide sulfurique décompose les phosphates, le sulfate d'ammoniaque forme des sels doubles avec les sulfates de magnésic et d'alumine, l'alcool précipite le sulfate neutre de chaux et les sulfates doubles d'alumine et d'ammoniaque, de magnésic et d'ammoniaque. La précipitation est complète quand l'acide sulfurique est seulement en

très-faible excès, et c'est là le point délicat de la méthode : employer juste assez d'acide sulfurique pour mettre l'acide phosphorique en liberté.

Les sulfates insolubles étant bien rassemblés, on les reçoit sur un filtre et on les lave avec de l'alcool ; on les traite ensuite comme il sera indiqué dans la seconde partie de cet ouvrage, pour la séparation et le dosage des bases.

La liqueur alcoolique contient de l'acide sulfurique, du sulfate d'ammoniaque et de l'acide phosphorique ; on lui ajoute une très-grande quantité d'eau et on chauffe doucement jusqu'à ce que tout l'alcool soit volatilisé, ce qui exige un temps considérable, pendant lequel il faut renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Il faut bien se garder de chauffer trop fortement et surtout d'employer peu d'eau, dans le but d'arriver plus promptement à l'expulsion de l'alcool ; on risquerait de produire des matières organiques par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et ces matières pourraient compromettre le dosage de l'acide phosphorique.

Quand l'odeur d'alcool n'est plus perceptible, on précipite l'acide phosphorique par le sulfate de magnésie ammoniacal et l'ammoniaque, et on pèse le phosphate de magnésie avec les précautions précédemment indiquées.

Oxyde de fer. — Lorsque la substance minérale contient de l'oxyde de fer, ce qui se présente presque toujours, on peut encore suivre la même marche pour la séparation de l'acide phosphorique ; mais la présence de l'oxyde de fer oblige à modifier un peu le traitement de la liqueur alcoolique. L'alcool ayant été chassé par la chaleur, la liqueur renferme de l'acide sulfurique, du sulfate de fer et de l'acide phosphorique ; on précipite le fer à l'état de sulfure par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et on le sépare par filtration.

On peut essayer de précipiter l'acide phosphorique par le sulfate de magnésie, sans décomposer le sulfhydrate en excès ; le phosphate double se dépose à peu près aussi bien que dans des dissolutions qui ne contiennent pas de sulfure alcalin ; mais le lavage du précipité est difficile, et il vaut mieux, en général, ne précipiter l'acide phosphorique qu'après avoir décomposé le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, chassé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, et séparé par filtration le soufre qui se dépose. Après

ces opérations, la liqueur dans laquelle on verse le sulfate de magnésie est extrêmement étendue, la précipitation du phosphate se fait avec une grande lenteur, et la plus grande partie du sel double s'attache aux parois de la fiole. On voit, d'après cela, que la présence d'une petite quantité de fer complique notablement le dosage de l'acide phosphorique.

Nous ferons observer que le fer se trouve divisé en deux parties : une fraction reste avec les sulfates insolubles dans l'alcool ; l'autre portion passe à l'état de sulfate dans la liqueur alcoolique, et se trouve ensuite précipitée par le sulphydrate. Lorsqu'il est utile de doser le fer, il faut réunir ces deux parties, et peser la totalité du fer à l'état de peroxyde.

Le dosage de l'acide phosphorique dans les minerais ou dans les minéraux, qui ne contiennent que des métaux sulfurables par voie humide, ne présente pas ordinairement des difficultés aussi grandes que celles sur lesquelles nous venons d'insister, et qui résultent de la présence de l'alumine ou de la magnésie. On dissout le minéral dans l'acide chlorhydrique, et on précipite les métaux soit par l'hydrogène sulfuré, soit par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, soit enfin, pour le cas des métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins, par l'ammoniaque et le sulphydrate, que l'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Après la séparation des sulfures métalliques, le dosage de l'acide phosphorique est fait comme nous l'avons précédemment indiqué.

Acide
phosphorique
et oxydes
métalliques.

Emploi du molybdate d'ammoniaque. — Il serait peut-être possible de doser l'acide phosphorique contenu dans une dissolution azotique renfermant des oxydes métalliques, des terres ou des terres alcalines, en employant le molybdate d'ammoniaque pour la précipitation, et en opérant comme nous l'avons dit au sujet de la séparation de l'acide phosphorique et des alcalis. Ce procédé serait certainement très-simple et d'une application comparative-ment facile ; mais nous n'osons pas encore en recommander l'emploi. Les expériences faites jusqu'à présent ont démontré que l'acide phosphorique est entièrement précipité, mais elles laissent dans l'incertitude relativement à la pureté et à la constance de composition du précipité. L'acide molybdique paraît entraîner, avec l'acide phosphorique, une proportion variable des bases qui se trouvent dans la dissolution. Nous nous bornerons à signaler

ce procédé à l'attention des chimistes, dans l'espérance que des recherches ultérieures feront connaître les précautions qu'il faut prendre, et les conditions dans lesquelles il convient de se placer, pour obtenir par le molybdate d'ammoniaque un précipité dont le poids puisse servir directement au dosage de l'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET ACIDE ARSÉNIQUE. — On a quelquefois à examiner des minéraux ou des produits d'usines qui contiennent de l'arsenic et du phosphore; les procédés d'analyse qu'il convient d'employer sont trop variables pour que nous puissions entrer ici dans des détails; nous indiquerons seulement par un exemple de quelle manière on doit faire les dosages de l'arsenic et du phosphore, après les avoir séparés de tous les autres corps. L'exemple que nous choisissons est celui d'une dissolution contenant de l'ammoniaque et du sulfhydrate, dans laquelle le phosphore est à l'état de phosphate d'ammoniaque et l'arsenic à l'état de sulfosel.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, on chauffe de manière à chasser complètement l'hydrogène sulfuré et à rassembler le soufre; le précipité est un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic; on le lave à l'eau chaude et on le traite par l'une des méthodes que nous avons exposées dans le chapitre précédent: on détermine l'arsenic par différence en pesant le mélange et dosant le soufre, ou bien on l'évalue au moyen de l'appareil de Marsh.

L'acide phosphorique reste entièrement dans la liqueur chlorhydrique, souvent très-étendue, parce que le sulfure d'arsenic est difficile à laver; on le précipite par le sulfate de magnésie et l'ammoniaque, et on le dose à l'état de phosphate de magnésie.

Ces opérations ne présentent pas d'autres difficultés que celles inhérentes aux dosages séparés de l'arsenic et de l'acide phosphorique; mais il n'est pas toujours facile d'obtenir la dissolution dans le sulfhydrate, que nous avons prise comme point de départ.

Quand la substance proposée contient de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, des oxydes métalliques, en même temps que les acides phosphorique et arsénique, on est forcé de séparer les deux acides des bases par la méthode délicate que nous avons décrite (page 381): traitement par l'acide azotique, puis par l'a-

cide sulfurique; expulsion de l'acide azotique par la chaleur; précipitation du sulfate de chaux et des sulfates doubles ammoniacaux d'alumine et de magnésie, par le sulfate d'ammoniaque et l'alcool. Les oxydes métalliques sont ordinairement divisés en deux parties: une portion reste à l'état de sulfates insolubles dans l'alcool; l'autre portion passe dans la liqueur alcoolique avec les acides arsénique et phosphorique.

Après avoir chassé l'alcool par la chaleur, on précipite les sulfures métalliques par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et on procède à la séparation et au dosage de l'arsenic et de l'acide phosphorique.

Le dosage de l'arsenic est quelquefois rendu plus compliqué par la présence de métaux formant des sulfures solubles dans le sulfhydrate; ces métaux n'exercent pas une notable influence sur le dosage de l'acide phosphorique, ils obligent à prolonger le lavage des sulfures précipités par l'acide chlorhydrique, et la précipitation de l'acide doit être faite dans une liqueur extrêmement étendue.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE PHOSPHOREUX ET DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Il peut être utile, dans des recherches scientifiques sur les phosphites et sur les hypophosphites, de déterminer l'état d'oxydation du phosphore contenu dans une dissolution ou dans un sel cristallisé. Cette détermination ne peut être faite directement; il faut évaluer d'abord la proportion du phosphore total, en transformant les deux acides inférieurs en acide phosphorique; on doit mesurer ensuite la faculté réductrice de la substance proposée, en la faisant agir sur un sel d'or, sur le chlorure de palladium ou sur du chlorure de mercure, et calculer, d'après l'action produite, combien d'oxygène absorbent les acides inférieurs en passant à l'état d'acide phosphorique.

Supposons qu'il s'agisse d'une dissolution ne renfermant pas d'autre base que les alcalis, et contenant ou pouvant contenir de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux; les deux opérations sont conduites de la manière suivante :

1° *Détermination du phosphore total.* — A un volume déter-

duit le poids p du phosphore total, n'étant pas susceptible d'une très-grande exactitude, et le protochlorure de mercure étant difficile à filtrer et à peser. L'incertitude des résultats est bien plus grande encore quand les sels proposés renferment de l'acide phosphorique, parce qu'il faut précipiter cet acide à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, et que ce mode de précipitation, le seul qui puisse être employé dans le cas spécial qui nous occupe, ne conduit pas au dosage exact de l'acide phosphorique : on n'est jamais certain d'obtenir le phosphate ammoniaco-magnésien à peu près exempt de phosphite, qui, précipité d'abord, doit être redissous par le sel ammoniacal.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Le phosphore existe dans un très-grand nombre de matières organiques, et il serait d'un très-grand intérêt de connaître à quels états de combinaison il entre dans ces matières.

La science actuelle est malheureusement impuissante pour obtenir ce résultat : on peut seulement évaluer avec plus ou moins d'approximation l'acide phosphorique que contiennent les produits fixes de la destruction des matières organiques. Il est tout au plus possible de constater, dans un petit nombre de cas particuliers, que certaines matières renferment le phosphore à un état d'oxydation inférieur à l'acide phosphorique.

Nous ne nous arrêterons pas à ces cas particuliers; nous présenterons seulement quelques observations sur les procédés qui peuvent être employés pour brûler les substances organiques, et pour obtenir le dosage de l'acide phosphorique.

On peut suivre deux méthodes différentes : brûler la matière par l'oxygène de l'air; détruire la substance organique par le chlore en présence de la potasse.

Première
méthode.
Combustion
directe.

On cherche ordinairement à doser l'acide phosphorique dans les cendres que laissent les matières proposées par leur combustion au contact de l'air, ou même dans un courant plus ou moins rapide d'air atmosphérique; mais en opérant sans précautions on s'expose à perdre une partie du phosphore, et les résultats obtenus dans le dosage ultérieur de l'acide phosphorique se rap-

portent exclusivement aux cendres et non pas à la matière proposée. Les précautions nécessaires pour éviter toute perte de phosphore sont les suivantes :

La matière proposée, pulvérisée ou divisée autant que possible, est traitée dans une capsule de porcelaine par l'acide azotique concentré, et la capsule est chauffée peu à peu jusqu'à 100 degrés : il faut ajouter de temps en temps de l'acide et continuer à chauffer tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Quand ces vapeurs ont cessé, le liquide est évaporé jusqu'à siccité : le résidu est pulvérisé dans la capsule elle-même, et celle-ci est enfin portée sous le moufle d'un four de coupelle. La combustion se fait avec plus ou moins de rapidité suivant la nature de la matière, et ne cause ordinairement aucune perte de phosphore. Le métalloïde se trouve, en effet, entièrement à l'état d'acide phosphorique dans le résidu de l'évaporation ; ce dernier étant encore imprégné d'acide azotique, et chauffé dans une atmosphère très-oxydante, la matière organique ne peut exercer sur l'acide phosphorique une action réductrice assez énergique pour produire du phosphore, ou des combinaisons phosphorées volatiles.

Le traitement des cendres pour le dosage de l'acide phosphorique varie nécessairement avec leur composition : elles renferment assez ordinairement de la silice, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie et de l'oxyde de fer ; dans ce cas, il faut les traiter successivement par l'acide azotique, par l'acide sulfurique, par le sulfate d'ammoniaque et l'alcool, en suivant la marche précédemment indiquée ; on pèse l'acide à l'état de phosphate de magnésic.

Quand les cendres contiennent une proportion notable de silicates facilement attaquables par les acides, il faut modifier un peu la marche générale des opérations, et commencer par rendre la silice insoluble en évaporant à sec la première liqueur azotique ; le résidu est traité de nouveau par l'acide azotique ; c'est à cette dissolution qu'il faut appliquer le procédé de séparation de l'acide phosphorique et des bases.

L'action oxydante très-énergique que le chlore exerce sur la plupart des matières organiques, en présence de la potasse en excès, peut être utilisée dans certains cas pour la détermination du phosphore.

Le procédé n'est applicable que pour les substances dont l'oxy-

Seconde
méthode.

Chlore
et potasse.

dation peut être obtenue complète, et pour lesquelles il ne se forme pas, par l'action du chlore, un dépôt insoluble de nature organique : son emploi est par là beaucoup plus limité que pour le dosage du soufre dans des conditions analogues.

La matière proposée, très-divisée, et pulvérisée quand cela est possible, est mise en suspension dans une dissolution concentrée de potasse pure, chauffée à 75 ou 80 degrés, puis traitée par le chlore jusqu'à ce que toute la substance organique se soit dissoute.

La liqueur alcaline est alors traitée par l'acide chlorhydrique et chauffée doucement.

Quand tout le chlore provenant de la décomposition du chlorate de potasse a été expulsé, l'acide phosphorique contenu en dissolution est précipité par l'azotate de plomb et l'ammoniaque : le précipité formé est ordinairement très-complexe ; il renferme, avec l'acide phosphorique et l'oxyde de plomb, de la chaux, de la magnésie, etc. : il doit être traité à peu près comme les cendres qu'aurait laissées la combustion directe de la matière proposée.

On le dissout d'abord dans l'acide azotique étendu, et on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré ; on lave le sulfure métallique avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré ; puis on expulse le gaz en faisant chauffer ; on filtre pour séparer le soufre qui s'est rassemblé ; on évapore la liqueur et on la traite successivement par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool ; on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie.

Le sulfate de plomb étant insoluble dans l'alcool, on pourrait, à la rigueur, se dispenser de séparer le plomb à l'état de sulfure, et verser immédiatement l'acide sulfurique dans la liqueur azotique ; mais en opérant ainsi on augmenterait beaucoup la masse des sulfates insolubles, et leur lavage serait rendu plus difficile : or, il importe de tenir compte de cette difficulté, parce que l'alcool lave très-mal les filtres et les précipités.

Observations. — La méthode que nous venons d'indiquer doit être préférée, toutes les fois qu'elle est applicable, à celle qui a été conseillée par plusieurs chimistes, la combustion des matières organiques par fusion avec du nitre, des alcalis caustiques et des carbonates alcalins. Elle permet d'opérer sur un poids bien plus

considérable de matière et n'expose à aucune perte de phosphore, tandis que dans la fusion avec du nitre il est difficile d'éviter des projections, souvent même la volatilisation partielle du phosphore. L'action oxydante du nitre ne commence qu'à une température un peu élevée, et pour un grand nombre de matières la décomposition par la chaleur précède l'oxydation; les produits gazeux de cette décomposition entraînent, ou peuvent entraîner, une partie du phosphore.

On ne doit pas appliquer l'action de la potasse et du chlore aux substances dont ces agents ne déterminent pas l'oxydation totale, ou avec lesquelles il se produit un dépôt organique dans la liqueur alcaline. La transformation de tous les composés du phosphore en acide phosphorique serait encore très-probablement complète, mais on aurait à doser cet acide en présence de matières organiques dont on ne connaît pas l'influence sur la précipitation et sur le dosage de l'acide. On ne pourrait même pas *se débarrasser de la matière organique par combustion*, parce qu'elle contient du chlore, et qu'il y aurait très-probablement perte de phosphore pendant la combustion.

§ 2. — Hydrogène phosphoré.

Nous passerons très-rapidement sur les combinaisons hydrogénées du phosphore, parce qu'elles se présentent très-rarement dans les opérations analytiques, et parce qu'il n'est presque jamais utile de les recueillir et de déterminer le phosphore qu'elles contiennent.

Quand on traite par l'acide chlorhydrique des laitiers, des fontes, provenant du traitement des minerais de fer plus ou moins impurs, ou d'autres produits d'art analogues, contenant des sulfures, des phosphures et des arseniures de calcium, de fer, etc., on obtient un dégagement de gaz, d'hydrogène libre et d'hydrogène combiné avec le soufre, avec le phosphore et avec l'arsenic. Nous avons indiqué précédemment (chap. v) que l'hydrogène sulfuré ainsi produit peut être absorbé entièrement par une dissolution ammoniacale de cuivre, et que la production du sulfure de cuivre est utilisée pour le dosage du soufre dans les matières

qui dégagent facilement de l'hydrogène sulfuré au contact des acides.

Il serait possible d'utiliser d'une manière analogue la production de l'hydrogène phosphoré gazeux, en l'absorbant par une dissolution métallique, afin de doser le phosphore, soit dans la liqueur, soit dans le précipité formé.

Nous allons considérer l'action de l'hydrogène phosphoré sur les dissolutions métalliques qui absorbent le plus facilement ce composé ; ce sont les sels d'argent, d'or et de mercure : nous indiquerons en outre comment ce gaz se comporte avec les sels de cuivre et de plomb, afin de faire comprendre pour quels motifs on ne peut pas obtenir le dosage du soufre (quand on se sert de ces dissolutions pour absorber l'hydrogène sulfuré mélangé d'hydrogène phosphoré) en pesant simplement le précipité produit.

L'hydrogène arsenié se comportant tout à fait comme l'hydrogène phosphoré, tout ce que nous dirons pour ce dernier composé s'applique également au premier.

Dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre. — L'hydrogène phosphoré est partiellement absorbé par cette dissolution, et produit un précipité gris qui renferme du phosphore et du cuivre ; l'action est incomplète, même quand on fait arriver le gaz avec la plus grande lenteur ; elle ne peut donc pas servir au dosage du phosphore, dégagé, à l'état d'hydrogène phosphoré, d'une substance minérale contenant des phosphures. Lorsqu'il s'agit de doser le soufre dans cette même substance, en recueillant l'hydrogène sulfuré dans la dissolution ammoniacale de cuivre, il faut faire attention que le précipité produit n'est pas seulement du sulfure, mais qu'il renferme en outre du phosphore : le poids du précipité ne peut servir au dosage du soufre ; il faut attaquer le sulfure impur par l'eau régale, faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, et précipiter cet acide par le chlorure de barium ; la présence du phosphore n'apporte aucune difficulté spéciale au dosage du soufre fait de cette manière.

Acétate de plomb. — L'hydrogène phosphoré n'est absorbé qu'en partie par les dissolutions neutres de plomb, même par l'acétate ; il se forme un précipité brun qui contient du phosphore et du plomb, mais qui ne peut servir au dosage du phosphore.

Sel d'or. — Lorsqu'on fait arriver lentement l'hydrogène phos-

phoré dans une dissolution de chlorure d'or, faiblement acide, il se produit un précipité brun d'or métallique ; les gaz qui s'échappent de la liqueur n'ont plus du tout l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré. Tout le phosphore est par conséquent absorbé par la dissolution métallique et reste dissous à un état chimique qu'il est impossible de reconnaître : lorsqu'on a fait chauffer doucement la dissolution, le phosphore se trouve à l'état d'acide phosphorique.

On peut utiliser cette absorption complète du phosphore dans l'analyse d'une substance minérale contenant des phosphures ; on traite la matière par l'acide chlorhydrique, en opérant dans un appareil dont l'air a été préalablement expulsé par un courant d'hydrogène ; on reçoit le gaz dans une dissolution peu acide de chlorure d'or. Pour obtenir l'absorption complète du phosphore, dégagé à l'état d'hydrogène phosphoré, il faut modérer l'action de l'acide chlorhydrique de telle manière que les gaz passent bulle à bulle dans la dissolution métallique, et balayer l'appareil par un courant d'hydrogène lorsque l'action de l'acide chlorhydrique est terminée. Il reste à doser le phosphore contenu en dissolution.

À cet effet, on sépare l'or métallique par filtration, on ajoute à la liqueur un peu d'acide azotique, et on fait chauffer doucement : on est alors assuré que le phosphore se trouve dans la liqueur à l'état d'acide phosphorique ; le dosage de cet acide présente quelque difficulté à cause du sel d'or ; il faut d'abord précipiter le métal à l'état de sulfure en traitant les liqueurs par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et en décomposant ce dernier par l'acide chlorhydrique ; le sulfure d'or est difficile à laver et à filtrer, et il est impossible d'éviter quelque perte d'acide phosphorique dans cette séparation du métal. Le dosage de l'acide, fait dans la liqueur chlorhydrique par l'une des méthodes précédemment indiquées, n'est donc pas très-exact.

Azotate d'argent. — L'hydrogène phosphoré produit dans l'azotate d'argent un précipité brun, qui reste longtemps en suspension ; on parvient à le rassembler en faisant chauffer doucement la liqueur ; le précipité n'est plus alors que de l'argent métallique, et le phosphore de l'hydrogène phosphoré absorbé est dissous à l'état d'acide phosphorique. Lorsque le gaz traverse très-lentement la dissolution métallique, il abandonne la totalité du phos-

phore ; cette réaction est donc de nature à être utilisée dans les analyses.

La substance proposée, contenant des phosphures, est traitée par l'acide chlorhydrique, dans un appareil dont l'air a été chassé par un courant d'hydrogène, et disposé de telle manière que le gaz produit traverse une dissolution un peu concentrée d'azotate d'argent ; quand l'action de l'acide paraît terminée, on fait encore arriver pendant quelques instants un courant d'hydrogène, afin de faire passer dans l'azotate d'argent la totalité de l'hydrogène phosphoré qui a été produit. La dissolution métallique est alors légèrement acidifiée par l'acide azotique et chauffée doucement ; l'argent est ensuite précipité par l'acide chlorhydrique ; le précipité de chlorure d'argent est rassemblé par l'agitation, et séparé par filtration ; il ne reste plus dans la liqueur filtrée que l'acide phosphorique avec les acides azotique et chlorhydrique. Le dosage de l'acide phosphorique est donc beaucoup plus facile que dans le cas où on absorbe l'hydrogène phosphoré par une dissolution d'or.

Sels de mercure. — Les dissolutions d'oxyde et d'oxydure de mercure absorbent assez rapidement et complètement le phosphore de l'hydrogène phosphoré ; il se forme des précipités dont la couleur et les propriétés sont variables avec un grand nombre de circonstances ; ils contiennent la totalité du phosphore ; les liqueurs décantées ou filtrées n'en contiennent pas une proportion appréciable. Ces précipités détonent avec quelque violence quand on les chauffe seuls, ou après les avoir traités par l'acide azotique ; il est par conséquent très-difficile de les employer pour le dosage du phosphore.

Observation. — Nous ferons observer que les dissolutions d'or, d'argent et de mercure, dans lesquelles on fait arriver lentement un mélange gazeux d'hydrogène libre et d'hydrogène phosphoré, absorbent assez facilement la totalité du phosphore, mais il n'est pas du tout certain que l'hydrogène combiné au phosphore soit également absorbé en totalité. On est obligé de l'admettre dans les expériences dont le but est de déterminer la composition de l'hydrogène phosphoré ; pour justifier cette hypothèse il faudrait pouvoir expliquer avec netteté les réactions complexes qui ont lieu dans les dissolutions métalliques, ce qui n'a pas encore été fait.

CHAPITRE X

FLUOR. $F = 235,435$.

Le fluor n'a pas encore été isolé : il existe dans la nature combiné avec différents métaux ; le fluorure le plus abondant est celui de calcium, qui tantôt se trouve seule matière de remplissage de filons puissants dans plusieurs localités, et tantôt se présente comme gangue de minerais métalliques : la cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium, n'a encore été constatée un peu abondante que dans un seul gisement, au Groënland. Les autres fluorures, d'aluminium, d'yttrium, de cérium..., sont des minéraux très-rares. Le fluor existe encore, mais en petite quantité, et toujours à l'état de fluorures, dans un assez grand nombre de silicates.

La cryolithe est employée maintenant dans la fabrication de l'aluminium ; le spath-fluor sert de fondant dans plusieurs opérations métallurgiques ; il a de plus une application importante dans les laboratoires et dans l'industrie, la préparation de l'acide fluorhydrique.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui est dit dans les traités de chimie générale relativement à la préparation de l'acide fluorhydrique, à son action extrêmement énergique sur l'organisation, sur les silicates, sur un grand nombre de métaux et d'oxydes : nous aurons d'ailleurs à revenir (dans le chapitre xv) sur le seul usage que cet acide ait dans les laboratoires, en parlant de l'analyse des silicates.

Nous nous occuperons seulement des caractères des fluorures et des méthodes qui peuvent servir à constater la présence du fluor et à le doser.

Chalumeau. — On reconnaît à l'aide du chalumeau de très-petites quantités de fluor dans la plupart des minéraux qui en contiennent, et même dans les silicates, en opérant de la manière suivante :

On place la matière proposée, pulvérisée et mélangée avec du

sol de phosphore ou avec du bisulfate de potasse, dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités : ce mélange est mis assez près de l'un des bouts du tube pour qu'on puisse l'atteindre avec le dard du chalumeau. On chauffe pendant quelques instants avec la flamme extérieure : si la matière que l'on essaye contient du fluor, il se produit un peu d'acide fluorhydrique, qui attaque et dépolit les parois intérieures du tube, à une faible distance du point où le mélange est placé. Cependant, lorsqu'on traite ainsi les silicates, il peut très-bien arriver que la réaction du sel de phosphore, ou celle du bisulfate, produise seulement du fluorure de silicium, qui n'attaque pas le verre ; il ne faut pas, dans ce cas, conclure d'un résultat négatif au chalumeau l'absence du fluor dans le silicate proposé : l'essai par voie humide, que nous indiquerons tout à l'heure, donne une certitude plus complète.

§ 1. — Caractères des fluorures.

Les fluorures secs, chauffés au contact de l'air, sont généralement indécomposables ; plusieurs d'entre eux sont très-fusibles ; quelques-uns sont très-volatils et facilement distillables, tels sont ceux de titane, d'arsenic, les perfluorures de chrome et de manganèse : ces fluorures sont décomposés par l'eau à la température ordinaire.

Pour tous les autres il n'y a décomposition que lorsqu'on fait agir la vapeur d'eau à une température plus ou moins élevée, et l'action est rarement complète ; une partie seulement du fluor passe à l'état d'acide fluorhydrique.

Les fluorures alcalins sont très-solubles dans l'eau, il en est de même du fluorure d'aluminium, des sesquifluorures de manganèse, de fer, de chrome, de molybdène, de vanadium, d'urane, et des fluorures d'antimoine, d'étain, de bismuth, d'argent. Le fluorure de lithium est très-peu soluble ; les protofluorures de fer et de manganèse, de zinc, de cadmium, de cuivre, de plomb, de cérium, et les fluorures de calcium, de strontium, de barium, de magnésium et d'yttrium, sont insolubles dans l'eau ; mais ils se dissolvent presque tous dans l'acide fluorhydrique : ceux de magnésium, d'yttrium, de cérium et de plomb, sont les seuls que l'acide en excès ne puisse pas dissoudre.

Les fluorures insolubles dans l'eau, préparés par double décomposition, ne peuvent être que très-difficilement recueillis sur les filtres ; ils passent en partie à travers les pores du papier. Leur insolubilité n'est pas absolue dans des liqueurs contenant des sels neutres alcalins ou ammoniacaux. La plupart d'entre eux se dissolvent assez rapidement dans les acides azotique et chlorhydrique étendus, et même dans l'acide acétique ; après dessiccation à 100 degrés, ils se dissolvent plus lentement dans les acides azotique et chlorhydrique, et sont insolubles ou peu solubles dans l'acide acétique étendu. Quand on traite par l'un de ces acides un fluorure insoluble dans l'eau, on n'observe pas de décomposition du fluorure, au moins tant qu'on opère en présence de beaucoup d'eau, et complètement à froid. Mais si on fait chauffer, le fluorure est partiellement décomposé : l'acide chlorhydrique agit bien plus fortement que l'acide azotique et surtout que l'acide acétique. Lorsque, dans l'analyse d'une substance minérale contenant du fluor, il est utile de chauffer doucement pour obtenir la dissolution complète dans un acide, il faut toujours se servir d'acide azotique et ne jamais employer l'acide chlorhydrique, car avec ce dernier on perdrait probablement du fluor.

L'acide sulfurique décompose tous les fluorures insolubles en produisant de l'acide fluorhydrique : sur les fluorures préparés par double décomposition, et encore humides, l'action de l'acide commence à la température ordinaire ; elle est très-vive quand l'acide est concentré. Les fluorures naturels ne sont attaqués qu'à l'aide de la chaleur ; le degré de température auquel commence la production de l'acide fluorhydrique dépend de la concentration de l'acide sulfurique et de la pulvérisation du fluorure.

Les acides phosphorique et arsénique agissent à peu près comme l'acide sulfurique, mais avec un peu moins d'énergie.

Les fluorures solubles sont attaqués par les acides bien plus facilement que les fluorures insolubles ; ainsi, le fluorure de potassium étant placé dans un vase de verre avec une très-petite quantité d'acide acétique, le verre est dépoli en quelques heures, même lorsqu'on opère à la température ordinaire.

Les fluorures insolubles dans l'eau sont partiellement décomposés quand on les fait chauffer pendant longtemps, et à une température voisine de l'ébullition, dans des dissolutions concentrées d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins ; mais il est,

en général, impossible de faire passer la totalité du fluor à l'état de fluorure alcalin. L'action des alcalis et de leurs carbonates est beaucoup plus énergique par voie sèche ; en traitant par l'eau, après fusion au creuset d'argent ou de platine avec quatre parties d'alcalis ou de carbonates alcalins, on dissout la majeure partie, sinon la totalité du fluor.

La décomposition est facilitée par la présence de l'acide silicique ; ce fait, dont il est difficile de trouver une explication simple, est prouvé par des expériences précises dues à plusieurs chimistes distingués ; quand on veut attaquer complètement un fluorure par fusion avec un carbonate alcalin, il faut toujours mélanger avec les matières une proportion un peu forte de quartz porphyrisé, bien qu'en agissant ainsi on rende beaucoup plus pénible le dosage du fluor, qu'il faut ensuite séparer de la silice.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS. — Les dissolutions de fluorures alcalins traitées par diverses liqueurs salines donnent des précipités, sur lesquels il est utile de présenter quelques observations.

Sels de chaux. — Les sels neutres de chaux produisent un précipité de fluorure de calcium blanc, très-volumineux, restant pendant quelque temps en suspension, passant en partie à travers les pores du papier quand on cherche à le filtrer. Il est à peu près complètement insoluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool ; il ne se dissout qu'en faible proportion dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux ; il est soluble à froid dans l'acide fluorhydrique, et dans l'acide azotique faible ; lorsqu'on le traite encore humide par l'acide acétique étendu, il devient plus gélatineux, plus difficile à rassembler et à filtrer.

La précipitation du fluor à l'état de fluorure de calcium est assez souvent employée dans les analyses : on parvient à laver et à recevoir le précipité sur un filtre à l'aide de l'artifice suivant : on ajoute à la liqueur qui contient le fluorure alcalin une certaine quantité de carbonate de soude ; le précipité produit par un sel de chaux contient alors un mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux, qui se rassemble bien mieux que le fluorure tout seul. On peut le laver, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. Après l'avoir fait sécher à 100 degrés, on le détache du papier, on le pulvérise, et on le lave avec de l'eau acidulée par l'acide acétique : le fluorure de calcium est alors à peu près inat-

taquable par l'acide, qui dissout le carbonate de chaux ; le fluorure purifié se laisse facilement filtrer.

Sels de baryte et de strontiane. — Les deux séries de sels se comportant à très-peu près de la même manière, nous parlerons seulement de ceux de baryte.

Les sels de baryte donnent un précipité blanc de fluorure de barium, aussi difficile à laver et à filtrer que le fluorure de calcium ; il est, de plus, notablement soluble dans un certain nombre de dissolutions salines ; on doit préférer, pour ce motif, les sels de chaux aux sels de baryte pour la précipitation du fluor. Le fluorure de barium est, d'ailleurs, soluble dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide azotique étendus : il se rassemble assez bien quand il est précipité en même temps que du carbonate de baryte.

Sels de magnésie. — Les sels neutres de magnésie produisent dans les dissolutions de fluorures alcalins un précipité blanc de fluorure de magnésium, presque insoluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique ; mais ce fluorure se dissout, en partie ou en totalité, dans un grand nombre de liqueurs salines, principalement dans les sels de magnésium et dans les sels ammoniacaux : ces propriétés empêchent de précipiter, dans les analyses, le fluor à l'état de fluorure de magnésium.

Sels de cérium. — Les sels de cérium précipitent en blanc les dissolutions de fluorures alcalins : le précipité est un peu volumineux, mais il se rassemble mieux que ceux qui sont produits par les sels de chaux et de baryte ; il est insoluble dans l'eau, dans l'acide fluorhydrique, et dans la plupart des liqueurs salines : il se dissout dans l'acide azotique étendu, mais il ne paraît pas notablement soluble dans l'acide acétique.

Azotate de plomb. — L'azotate de plomb produit dans les fluorures alcalins un volumineux précipité blanc, de fluorure de plomb, presque insoluble dans l'eau, dans l'acide fluorhydrique, dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux : il se dissout dans l'acide azotique et même un peu dans l'acide acétique ; il se rassemble lentement et ne peut être filtré qu'avec difficulté. Lorsqu'il est mélangé, pendant la précipitation, avec du carbonate de plomb, il se rassemble beaucoup plus vite, et n'a plus de tendance à passer à travers les pores du papier. Le mélange de fluorure et de carbonate de plomb, séché à 100 degrés, étant traité par l'acide acétique, le carbonate se dissout assez rapidement, mais le

fluorure n'est pas aussi complètement insoluble que le fluorure de calcium, obtenu dans les mêmes circonstances. Les sels de chaux sont donc encore préférables à l'azotate de plomb pour la précipitation du fluor.

Azotate d'oxydure de mercure. — Cette dissolution produit dans les fluorures alcalins un précipité jaune de fluorure de mercure, peu soluble dans l'eau, mais entièrement soluble dans la dissolution d'azotate d'oxydure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les caractères que nous venons d'exposer ne sont pas de nature à permettre de reconnaître la présence du fluor dans des minéraux un peu complexes : on ne peut obtenir de certitude qu'en produisant de l'acide fluorhydrique et en constatant sa production par l'action que cet acide exerce sur le verre. La manière dont il faut procéder dépend de la nature de la substance minérale proposée ; à cet égard il convient de distinguer deux cas principaux : substances ne contenant pas d'acide silicique ou d'autres acides analogues, sur lesquels l'acide fluorhydrique exerce une action très-énergique ; substances renfermant du quartz, des silicates, des borates, etc.

Premier cas. — La matière proposée est placée dans une capsule de platine, et traitée par l'acide sulfurique concentré : la capsule est couverte, et presque hermétiquement fermée, par une plaque de verre, sur laquelle est étendue une couche très-mince de cire, ou mieux de vernis des graveurs, qui fond moins facilement. On enlève la cire ou le vernis en quelques endroits, de telle manière que les parties libres de la surface du verre forment des caractères ou des signes faciles à reconnaître. La capsule est placée sous une cheminée tirant bien, précaution indispensable, à cause de l'action délétère que l'acide fluorhydrique exerce sur l'organisation.

En chauffant doucement, on détermine la décomposition complète des fluorures par l'acide sulfurique ; l'acide fluorhydrique, qui en résulte, agit sur le verre aux points que le vernis ne garantit pas, et grave à la surface les caractères ou les signes tracés dans toute l'épaisseur du vernis : après avoir fait chauffer pendant quelques minutes, on retire, avec une pince, la plaque de verre qui recouvre la capsule, on fait fondre la cire ou le vernis, on nettoie la surface du verre et on observe si les caractères sont visibles. Quand le verre n'a pas été attaqué, on peut affirmer que la ma-

tière proposée ne contient pas même des traces de fluor : l'existence des fluorures est aussi parfaitement démontrée quand on distingue à la surface du verre les caractères profondément gravés. Mais on peut être dans quelque incertitude quand ces caractères ne sont que très-légèrement marqués, et paraissent à peine sous l'haleine. On doit craindre, dans ce cas, que l'action extrêmement faible, indiquée par le verre, ne provienne de l'acide sulfurique employé¹; il faut essayer cet acide tout seul, en opérant tout à fait de la même manière.

Il n'est pas toujours indispensable de se servir d'une capsule de platine et d'une plaque de verre enduite de cire; on peut opérer dans un tube de verre fermé par un bout, ou même dans un verre de montre : la surface du verre est dépolie très-sensiblement quand on chauffe progressivement dans ces vases une substance contenant des fluorures, après l'avoir imprégnée d'acide sulfurique concentré. Il est peut-être un peu moins facile de distinguer l'effet produit par l'acide fluorhydrique sur le verre; mais, avec un peu d'habitude, on arrive à reconnaître le plus léger dépoli, et à constater dans des minéraux de simples traces de fluor.

Second cas. — On peut encore employer le même procédé avec les substances qui contiennent de l'acide silicique libre ou combiné, des borates, de l'acide titanique, etc., mais alors le résultat n'est concluant que dans le cas où le verre est attaqué; dans le cas contraire, on peut craindre que l'action corrosive de l'acide fluorhydrique, produit par l'acide sulfurique, n'ait été entièrement absorbée par l'acide silicique, par l'acide borique, ou par les autres acides analogues que renferme la substance proposée. On ne parvient alors à constater sûrement la présence ou l'absence du fluor que par une série d'opérations assez délicates : nous allons indiquer la marche à suivre, en prenant pour exemple un silicate contenant diverses bases, alumine, oxyde de fer, chaux, etc.

Le silicate, porphyrisé avec le même soin que s'il s'agissait d'une analyse quantitative, est mélangé avec six fois son poids de carbonate de soude pur : le mélange est chauffé jusqu'au rouge,

¹ Quelques chimistes ont signalé la présence de très-petites quantités d'acide fluorhydrique dans certains acides sulfuriques du commerce; on a aussi recommandé de remplacer le verre par le cristal de roche, parce que certains verres seraient attaqués par l'acide sulfurique seul.

dans un creuset de platine, et maintenu en fusion bien liquide pendant au moins une demi-heure. La matière, détachée du creuset et pulvérisée, est mise en contact avec une grande quantité d'eau ; la partie insoluble, contenant une portion de l'alumine et de l'acide silicique, le peroxyde de fer, le carbonate de chaux, etc., est lavée à l'eau bouillante.

La dissolution renferme du carbonate de soude en excès, de l'aluminate et du silicate de soude, et la totalité du fluor à l'état de fluorure alcalin. Elle est traitée par l'acide azotique, ajouté peu à peu jusqu'au moment où la liqueur commence à faire passer au rouge vif le papier bleu de tournesol : il faut chercher à employer l'acide azotique en quantité strictement suffisante pour décomposer le carbonate, le silicate et l'aluminate alcalins. Par un repos longtemps prolongé l'acide carbonique se dégage, la silice et même une partie de l'alumine se déposent, on les sépare par filtration.

La liqueur filtrée contient encore un peu de silice et d'alumine avec l'azotate de soude et le fluorure alcalin : le fluorure n'a pas été décomposé si on a eu soin de ne pas mettre trop d'acide azotique, et de ne pas produire d'élévation de température en versant trop rapidement l'acide. On verse dans la dissolution très-étendue un peu de carbonate d'ammoniaque : on laisse en repos pendant un jour ou deux : ce réactif produit ordinairement un léger précipité, il est utile de le séparer, parce qu'il contient de la silice, dont la présence n'est pas sans inconvénient pour les opérations ultérieures.

On verse dans la liqueur un sel neutre de chaux, qui produit un volumineux précipité de carbonate de chaux et de fluorure de calcium : on le laisse se rassembler, puis on le lave par décantation, en employant d'abord de l'eau froide et ensuite de l'eau chaude. En prenant toutes ces précautions, on arrive à empêcher toute précipitation de la silice, que renferme encore la liqueur dans laquelle on verse le sel de chaux.

Le précipité bien lavé est séché à 100 degrés, et traité par l'acide acétique étendu et froid, qui dissout le carbonate de chaux ; la partie insoluble est enfin essayée par l'acide sulfurique, comme dans le premier cas, considéré ci-dessus.

Ces opérations étant précisément celles qui doivent être faites pour le dosage du fluor, il est utile de peser le silicate mis en expérience, ainsi que le fluorure de calcium obtenu avant de le traiter

par l'acide sulfurique : de ces deux pesées on peut déduire, dans bien des cas, une évaluation suffisamment approchée du fluor.

§ 2. — Dosage du fluor.

Le fluor se présente assez fréquemment dans les analyses des silicates naturels, et nous aurons à donner sur son dosage des explications détaillées : nous réservons pour le chapitre xv l'exposé des principales difficultés que présente l'analyse de ces silicates complexes. Nous insisterons sur les cas suivants : la détermination de l'acide fluorhydrique en dissolution dans l'eau ; le dosage du fluor dans les fluorures solubles et dans les fluorures insolubles dans l'eau ; l'examen du spath-fluor, qui sert à la préparation de l'acide fluorhydrique ; et enfin la séparation et le dosage du fluor et de l'acide phosphorique.

ACIDE FLUORHYDRIQUE EN DISSOLUTION. — Deux procédés peuvent être employés pour doser le fluor dans une dissolution d'acide fluorhydrique : on peut suivre la marche générale indiquée pour la détermination de l'eau dans les acides ; on peut précipiter et doser le fluor à l'état de fluorure de calcium.

La dissolution proposée est pesée dans un creuset de platine taré d'avance ; on ajoute un poids connu, A , de litharge récemment fondue et porphyrisée ; on laisse l'acide agir sur l'oxyde métallique, en favorisant l'action par une agitation répétée : l'oxyde de plomb doit d'ailleurs être en quantité plus que suffisante pour saturer la totalité de l'acide.

Premier
procédé.

Après une digestion prolongée pendant douze heures, on peut admettre que tout l'acide a passé à l'état de fluorure de plomb ; on évapore lentement l'eau, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge sombre. On pèse le creuset dès qu'il est refroidi. On retranche la tare du creuset, et on obtient ainsi le poids P du fluorure de plomb et de l'oxyde de plomb en excès. La différence ($P-A$) ne donne pas directement le poids cherché du fluor, car il faut tenir compte de l'oxygène o de l'oxyde de plomb, qui a formé de l'eau en se combinant avec l'hydrogène h de l'acide fluorhydrique.

Désignons par X la quantité d'acide fluorhydrique contenue dans la dissolution proposée,

$$X + A - (h + o) = P.$$

Les deux inconnues auxiliaires h , o peuvent être déterminées par les deux équations :

$$\frac{h}{o} = \frac{H}{O}; \quad \frac{h}{X} = \frac{H}{Fl + H}.$$

En portant leurs valeurs dans la première équation, on déduit :

$$X = (P - A) \left(\frac{Fl + H}{Fl - O} \right) = 1,83 (P - A).$$

Le poids cherché du fluor est : $1,736 (P - A)$.

Second
procédé.

La dissolution est pesée dans une capsule de platine; on la sature peu à peu par du carbonate de soude pur, dissous dans une grande quantité d'eau : il est essentiel d'éviter une action trop vive qui causerait des pertes d'acide fluorhydrique, tant par les projections, que produirait le dégagement brusque de l'acide carbonique, que par la volatilisation partielle de l'acide, qui serait inévitable si la liqueur s'échauffait notablement. Lorsque l'acide fluorhydrique est saturé, on fait passer la dissolution dans une fiole, on ajoute un petit excès de carbonate alcalin, et on précipite le fluor par un sel de chaux. On laisse le précipité de fluorure de calcium, mélangé de carbonate de chaux, se rassembler, et on le lave à plusieurs reprises par décantation; il est bon de faire chauffer chaque fois jusqu'à près de 100 degrés, parce que dans l'eau bouillante le précipité se rassemble mieux et se lave plus rapidement.

Lorsqu'on pense avoir enlevé par l'eau la totalité des sels alcalins, on reçoit le mélange de fluorure et de carbonate sur un filtre pesé d'avance; on sèche à 100 degrés et on pèse; on sépare autant que possible le précipité du papier; on pèse de nouveau le papier, qui est imprégné d'une petite quantité du mélange des deux sels. Cette dernière pesée sert de vérification aux deux

premières, ce qui est très-utile en raison de l'hygrométrie du papier.

On obtient ainsi le poids P du précipité et le poids P' de la partie qu'il est possible de détacher du filtre, et sur laquelle on continue l'opération. Cette partie est pulvérisée, mise en suspension dans l'eau et traitée par l'acide acétique, qui dissout seulement le carbonate de chaux. Le fluorure de calcium est reçu sur un filtre, lavé à l'eau chaude et séché à 100 degrés. Le précipité est séparé du filtre; celui-ci est brûlé séparément, et enfin le fluorure, réuni aux cendres du papier, est calciné au rouge sombre, et pesé. Son poids, multiplié par le rapport $\frac{P}{P'}$ donne la quantité du fluorure de calcium qui serait produit par l'acide fluorhydrique de la dissolution proposée; 100 de fluorure de calcium répondent à 50,45 d'acide fluorhydrique, et à 47,90 de fluor.

Ce second procédé est plus délicat que le premier; il demande beaucoup plus de temps et ne donne pas des résultats plus exacts; mais il a l'avantage de pouvoir être appliqué à des dissolutions contenant divers sels, tandis que le premier ne convient que pour le cas spécial d'une liqueur renfermant seulement de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

FLUORURES SOLUBLES. — Le dosage du fluor dans les fluorures solubles peut être fait, dans la plupart des cas, par la seconde des deux méthodes que nous venons d'indiquer. L'addition du carbonate alcalin, qui doit précéder la précipitation du fluorure de calcium, donne, dans les dissolutions renfermant d'autres bases que les alcalis, des précipités très-difficiles à laver. Les carbonates ou hydrocarbonates insolubles, ainsi produits, n'entraînent pas, en général, de fluor chimiquement combiné; ils sont seulement imprégnés, en raison de leur état plus ou moins gélatineux, d'une certaine quantité de tous les sels contenus dans la liqueur. Il est essentiel, pour ne pas perdre de fluor, de laver ces carbonates avec le plus grand soin, d'abord pendant qu'ils sont humides, ensuite après qu'ils ont été séchés à la température de 100 degrés. La liqueur filtrée ne renferme plus que des sels alcalins, et le dosage du fluor peut être fait comme nous l'avons indiqué.

Cependant le carbonate de soude ne précipite pas complètement un certain nombre d'oxydes métalliques, et leur présence

dans la liqueur alcaline peut introduire une cause d'erreur dans le dosage du fluor ; plusieurs de ces oxydes formant avec la chaux des composés peu solubles dans l'eau, le précipité produit par le sel de chaux dans la liqueur qui renferme du carbonate alcalin en excès contient, ou peut contenir, une certaine proportion de ces composés, mélangés avec le carbonate de chaux et avec le fluorure de calcium. L'acide acétique dissout en général ces composés de la chaux, mais leur dissolution complète est toujours un peu incertaine : il est prudent de vérifier le dosage du fluor après avoir pesé le fluorure de calcium.

On traite le fluorure par l'acide sulfurique, on évapore lentement à sec, et on chasse l'excès d'acide sulfurique en chauffant progressivement jusqu'au rouge sombre : on pèse le sulfate. Si le fluorure de calcium est pur, il doit y avoir entre les poids du fluorure et du sulfate la même relation qu'entre les poids représentés par les formules CaF_2 ; SO_3 , CaO , soit entre 100 et 174. Quand les nombres donnés par les deux pesées ne sont pas entre eux dans ce rapport, on est averti de l'impureté du précipité de fluorure de calcium ; il faut recommencer le dosage.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la composition des fluorures, et lorsqu'on est certain de n'avoir dans les sels proposés que du fluor et des métaux, on peut évaluer, dans certains cas particuliers, la proportion du fluor par le procédé suivant :

On décompose les fluorures par l'acide sulfurique et on les transforme en sulfates neutres ; on fait ensuite les dosages de l'acide sulfurique et des bases. Puis on calcule les proportions des métaux que contiennent les oxydes, et la proportion de fluor qui correspond à l'acide sulfurique, équivalent pour équivalent : 100 d'acide sulfurique répondent à 47,09 de fluor.

La transformation en sulfates se fait toujours en traitant, dans une capsule de platine, les fluorures par l'acide sulfurique un peu étendu, en évaporant à sec, et en calcinant à une température plus ou moins élevée suivant la nature des bases. Il est souvent assez difficile d'obtenir des sulfates rigoureusement neutres ; il faut prendre des précautions spéciales, sur lesquelles nous n'avons pas à insister maintenant.

L'évaluation du fluor étant faite d'après l'hypothèse de la correspondance parfaite de la composition chimique des fluorures avec celle des sulfates, et de la neutralité de ces derniers sels, le

procédé que nous venons d'indiquer ne donne des résultats exacts que pour un certain nombre de fluorures, dont on peut assigner d'avance la formule, et dont les métaux se prêtent à la transformation certaine en sulfates neutres.

Modification. — Lorsque le fluorure proposé est parfaitement sec et qu'on est assuré de sa pureté, on peut obtenir l'évaluation assez exacte du fluor par différence. On traite par l'acide sulfurique concentré un poids connu, P, du fluorure, on évapore à sec et on chauffe jusqu'au rouge sombre, de manière à expulser la totalité du fluor; on fait ensuite sur le résidu les opérations nécessaires pour le dosage exact de l'oxyde; on calcule le poids A correspondant du métal; la différence $P - A$ donne le poids cherché du fluor; le degré d'exactitude obtenu dans cette évaluation dépend seulement de celle qu'on peut atteindre dans le dosage de l'oxyde.

Ce procédé est applicable à un certain nombre de fluorures solubles et insolubles.

FLUORURES INSOLUBLES. — La détermination du fluor dans les fluorures insolubles doit être faite par des procédés très-différents, suivant la nature des substances minérales avec lesquelles ces fluorures sont mélangés; il est impossible de faire connaître ici tous ces procédés; nous exposerons seulement la méthode qui est employée dans le cas le plus ordinaire, celui où les fluorures sont accompagnés de silicates. Elle s'applique également aux fluorures insolubles qui ne contiennent en mélange aucun composé silicaté.

La matière proposée, porphyrisée avec soin, et mélangée avec 2 parties de quartz pulvérisé (dans le cas seulement où les fluorures ne sont pas accompagnés de silicates), est fondue au creuset de platine avec 6 parties de carbonate de soude pur. Il faut chauffer jusqu'au rouge vif, agiter constamment la masse fondue, et prolonger la fusion pendant au moins une demi-heure.

La matière détachée du creuset est traitée par l'eau, qui dissout le carbonate en excès; tout le fluor à l'état de fluorure alcalin; une partie seulement de la silice, et de l'alumine: les bases restent insolubles à l'état d'oxydes ou de carbonates, ainsi qu'une portion de la silice et de l'alumine.

La dissolution est traitée comme nous l'avons indiqué précé-

demment, en parlant du procédé qu'il faut suivre pour constater la présence du fluor. On sature aussi exactement que possible par l'acide azotique l'alcali combiné avec l'acide carbonique, avec la silice et avec l'alumine. On laisse la silice se déposer par un repos prolongé pendant plusieurs jours; on la sépare par filtration. On ajoute à la liqueur un petit excès de carbonate d'ammoniaque, qui achève à peu près complètement la précipitation de la silice et de l'alumine; on laisse encore la liqueur en repos pendant deux ou trois jours; on filtre de nouveau et on précipite le fluor par un sel de chaux. Le précipité contient du fluorure de calcium mélangé de carbonate de chaux; on le lave par décantation, et on ne le fait passer sur un filtre qu'après avoir enlevé par les décantations successives la presque totalité des sels alcalins dont le précipité est imprégné au moment de sa formation. On achève le lavage sur le filtre, puis on sèche à 100 degrés; on sépare le précipité du papier et on brûle ce dernier à une température aussi basse que possible. Les cendres du filtre et le précipité pulvérisé sont mis en digestion dans l'acide acétique très-étendu et froid, ce qui laisse le fluorure de calcium seul insoluble. Le composé est reçu sur un filtre, lavé, séché, calciné, et pesé avec les précautions que nous avons déjà fait connaître.

Comme il est impossible d'obtenir la précipitation complète de la silice par les deux réactifs successivement employés, l'acide azotique et le carbonate d'ammoniaque, même en opérant dans une liqueur extrêmement étendue, on doit toujours craindre que le sel de chaux ne précipite un peu de silicate de chaux en même temps que le fluorure et le carbonate. On ne doit donc calculer le fluor d'après le poids du fluorure de calcium, resté insoluble dans l'acide acétique, qu'après avoir vérifié sa pureté en le transformant en sulfate de chaux par l'action de l'acide sulfurique. Quand il n'y a point de correspondance entre les poids du sulfate de chaux et du fluorure de calcium, il faut recommencer toutes les opérations en cherchant à obtenir une précipitation plus complète de la silice avant de faire agir le sel de chaux.

Observations. — Les fluorures insolubles dans l'eau ne sont pas toujours complètement décomposés par fusion avec le carbonate de soude quand ils ne sont pas mélangés avec du quartz ou avec des silicates; le dosage du fluor est donc aussi difficile à réussir pour les fluorures seuls que pour les fluorures accompa-

gnés de quartz et de silicates ; on n'arrive à ce dosage qu'à la suite d'opérations longues et tellement délicates qu'on peut espérer seulement une approximation ; on ne doit pas compter sur la détermination exacte du fluor.

Il est peu utile de recevoir le précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux sur un filtre pesé, dans le but d'éviter la combustion du papier, comme nous l'avons conseillé pour le dosage du fluor dans les fluorures solubles ; on perd peut-être un peu de fluor en brûlant le filtre, mais cette cause d'erreur est négligeable en présence des imperfections beaucoup plus graves que présente le procédé.

La silice que l'on parvient à précipiter forme un dépôt gélatineux, il est impossible de la laver, et elle retient par adhérence une certaine quantité du fluorure alcalin ; le fluorure de calcium n'est pas tout à fait insoluble dans une dissolution qui renferme un grand excès de sels alcalins et des sels ammoniacaux ; on ne peut donc pas avoir la totalité du fluor dans le précipité donné par le sel de chaux.

En regard de ces causes de perte, dont l'importance dépend en grande partie de l'habileté de l'opérateur, nous signalerons une cause d'erreur de sens contraire, l'existence de la silice dans la liqueur où l'on précipite le fluor ; le fluorure de calcium est presque toujours mélangé avec un peu de silicate de chaux ; on peut bien constater le défaut de pureté du fluorure de calcium, en le transformant en sulfate de chaux et en comparant les poids du sulfate et du fluorure, mais on parvient seulement à démontrer l'inexactitude du dosage, on n'arrive pas à le rectifier ; le sulfate de chaux contient bien toute la chaux provenant du fluorure de calcium, mais il peut contenir aussi de la chaux provenant du silicate de chaux, partiellement décomposé par l'acide azotique étendu.

SPATH FLUOR. — Le spath fluor est employé pour la préparation de l'acide fluorhydrique, et souvent il est nécessaire d'en faire l'examen rapide afin de s'assurer qu'il convient à cet emploi. Ce minéral est fréquemment mélangé, d'une manière plus ou moins intime, avec du quartz, du sulfate de chaux et du sulfate de baryte. On peut quelquefois reconnaître l'impureté du spath fluor par un simple examen à l'œil nu ou à la loupe : mais parfois le mélange est tellement intime qu'il faut recourir à des réactions chimi-

intérêt à obtenir une exactitude plus grande pour la question spéciale, pour laquelle ce procédé est proposé, l'examen du spath fluor destiné à la préparation de l'acide fluorhydrique.

FLUORURES ET PHOSPHATES. — Les fluorures et les phosphates se trouvent fréquemment ensemble dans la nature ; quand on fait l'analyse des phosphates de chaux, des silicates contenant de l'acide phosphorique, etc., il faut toujours chercher à constater la présence du fluor, et souvent il est nécessaire de le doser. La présence du fluor n'apporte aucune difficulté nouvelle dans la reconnaissance et dans le dosage de l'acide phosphorique, mais ce dernier acide complique un peu la détermination du fluor. Nous exposerons dans le chapitre xv les procédés d'analyse qui peuvent être employés pour les silicates contenant des fluorures et des phosphates ; nous prendrons maintenant pour exemple l'analyse d'un phosphate de chaux naturel, mélangé d'argile ferrugineuse, et nous nous occuperons seulement du dosage du fluor, qui doit toujours être fait dans une opération séparée.

Le minéral est mélangé intimement avec 4 parties de carbonate de soude pur ; le mélange est fondu au rouge vif dans un creuset de platine. La matière, refroidie et séparée du creuset, est traitée par l'eau, qui dissout : le carbonate alcalin en excès ; le fluor, une partie de la silice et de l'alumine, une partie de l'acide phosphorique, à l'état de fluorure de sodium, de silicate, d'aluminate et de phosphate de soude. La partie insoluble dans l'eau renferme le reste de la silice, de l'alumine et de l'acide phosphorique, avec le peroxyde de fer et le carbonate de chaux ; elle ne retient pas de fluor quand elle a été bien lavée avec de l'eau bouillante.

On traite la dissolution alcaline comme si elle ne contenait pas d'acide phosphorique, et en suivant la marche indiquée précédemment ; on sature aussi exactement que possible par l'acide azotique, on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en petit excès, et on laisse encore en repos. La plus grande partie de la silice et de l'alumine, une partie de l'acide phosphorique se séparent de la dissolution ; la liqueur filtrée contient encore de l'acide phosphorique, et tout au moins des traces de silice et d'alumine ; elle renferme à peu près tout le fluor, quand les précipités produits par l'acide azotique et par le carbonate d'ammoniaque ont été lavés avec soin.

On verse dans cette liqueur un sel de chaux ; par là on précipite du carbonate et du phosphate de chaux, et tout le fluor à l'état de fluorure de calcium ; on peut négliger, quand on a opéré avec les précautions convenables, les petites quantités de silicate et d'aluminate de chaux qui sont précipitées en même temps. Le mélange de ces composés divers est lavé par décantation, et ensuite reçu sur un filtre : on sèche le filtre, on sépare autant que possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier, et on traite par l'acide acétique étendu les cendres et le précipité pulvérisé. L'acide acétique dissout le carbonate de chaux et même la plus grande partie du phosphate : il laisse insoluble un mélange de fluorure de calcium et de phosphate de chaux. On reçoit ce mélange sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés et on pèse ; soit P la somme du poids des deux sels.

On sépare les sels du filtre, on brûle ce dernier, puis on réunit les cendres au mélange de phosphate et de fluorure, on traite ces matières par l'acide sulfurique, on chauffe assez longtemps pour expulser l'acide fluorhydrique ; on laisse refroidir, on ajoute de l'alcool en grand excès, et on laisse déposer le sulfate de chaux. On pèse ensuite, avec les précautions déjà signalées, la chaux à l'état de sulfate, et l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésic : soit p le poids de la chaux, et p' celui de l'acide phosphorique.

La comparaison de ces poids P, p , p' , permet de calculer la proportion du fluor, en tenant compte de l'oxygène, qui remplace le fluor dans sa combinaison avec le calcium lorsqu'on traite par l'acide sulfurique le mélange de phosphate de chaux et de fluorure de calcium. Désignons par X le poids cherché du fluor, et par o le poids de l'oxygène qui l'a remplacé, ces deux inconnues sont liées entre elles par la relation :

$$o = X \frac{O}{Fl}.$$

On a de plus, pour déterminer X, l'équation :

$$X - o = P - (p + p').$$

On en déduit pour la proportion du fluor :

$$X = \frac{Fl}{Fl - O} \left(P - (p + p') \right) = 1,74 \left(P - (p + p') \right).$$

ques, et dans ce cas il convient d'opérer comme si on était certain de la présence du quartz et des deux sulfates de chaux et de baryte.

Le minéral, parfaitement porphyrisé, est mis en présence d'un volume considérable d'eau distillée (environ 3 litres pour 10 grammes de spath fluor) : il faut agiter très-fréquemment et prolonger la digestion pendant au moins trois jours. Après ce temps on peut espérer que le sulfate de chaux est complètement dissous ; on laisse la partie insoluble se rassembler au fond de la fiole, et on lave par décantation.

Le seul moyen simple que l'on ait de s'assurer que tout le sulfate de chaux a été dissous, est de traiter de nouveau par l'eau la partie insoluble et d'évaporer le liquide ; si on obtient un résidu appréciable, il faut encore une fois traiter par l'eau.

On arrive ainsi très-lentement à séparer tout le sulfate de chaux, en le dissolvant dans l'eau. On a plusieurs moyens pour évaluer sa proportion : évaporer toutes les liqueurs qui contiennent le sulfate de chaux et peser ce sulfate ; précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, recueillir l'oxalate de chaux, le calciner, et transformer la chaux en sulfate ; recevoir sur un filtre, pesé d'avance, la partie insoluble dans l'eau, sécher à 100 degrés et peser de nouveau ; l'augmentation de poids du filtre donne le poids de cette partie insoluble, ce qui permet de calculer par différence la proportion du sulfate de chaux.

Le second de ces trois procédés est le plus convenable ; il est assez simple, n'exige pas beaucoup de temps, et donne assez exactement le poids du sulfate de chaux. Le premier est long et incommode, et le dernier est insuffisant ; il indique seulement la perte de poids qu'a fait éprouver le traitement par l'eau ; avant de considérer cette perte de poids comme représentant le sulfate de chaux, il faudrait s'assurer si le minéral contient de l'eau hygrométrique et de l'eau combinée avec le sulfate de chaux ; ce qui exigerait une nouvelle opération.

Ayant ainsi déterminé la proportion du sulfate de chaux, on évalue dans une seconde expérience le sulfate de baryte et le fluorure de calcium. On porphyrise 3 grammes du spath fluor proposé, et on le traite par l'acide sulfurique dans une capsule de platine, tarée ou pesée d'avance ; on fait d'abord chauffer très-doucement, puis on évapore à sec, et on élève la température jusqu'au rouge sombre. Le fluor est entièrement chassé, et le

quartz est volatilisé, en partie ou en totalité, à l'état de fluorure de silicium. Il reste dans la capsule : un peu de quartz ; le sulfate de baryte ; le sulfate de chaux préexistant ; et le sulfate de chaux produit par la décomposition du fluorure de calcium. L'augmentation de poids de la capsule donne le poids P de toutes ces matières.

On traite ensuite par l'eau et on prolonge son action de manière à dissoudre la totalité du sulfate de chaux ; on reçoit sur un filtre le quartz et le sulfate de baryte restés insolubles, on sèche, on calcine et on pèse : soit p le poids de ce mélange, quartz et sulfate de baryte, $P-p$ est le poids du sulfate de chaux qui a été dissous ; on en retranche le sulfate de chaux que contient le minéral, et on déduit par différence le poids A du sulfate de chaux qui provient du fluorure de calcium. La proportion du fluorure de calcium dans le spath fluor est égale à :

$$A \cdot \frac{\text{CaFl}}{\text{CaO} \cdot \text{SO}_3} = 0,574 \cdot A.$$

Pour déterminer la proportion du sulfate de baryte et celle du quartz, il faut opérer sur le mélange de quartz et de sulfate de baryte, dont le poids est p ; on décompose le sulfate en le faisant chauffer longtemps à l'ébullition avec une dissolution concentrée de carbonate de soude ; après avoir lavé à l'eau bouillante la partie insoluble, quartz et carbonate de baryte, on dissout le carbonate dans l'acide chlorhydrique, et on pèse le quartz, ce qui donne par différence la proportion du sulfate de baryte.

On évalue enfin le quartz par différence en retranchant, du poids total du minéral mis en expérience, le sulfate de chaux ; le sulfate de baryte, et le fluorure de calcium. Le nombre obtenu n'est pas aussi exact qu'on pourrait le désirer, parce qu'on porte au compte du quartz l'eau hygrométrique et l'eau combinée au sulfate de chaux ; on peut le corriger aisément en déterminant la perte de poids qu'éprouve le minéral par une calcination faite à une température inférieure au rouge sombre ; cette perte de poids doit être retranchée du nombre calculé pour le quartz.

La méthode que nous venons d'exposer est comparativement simple ; elle donne des résultats assez exacts, bien que plusieurs déterminations soient faites par différence ; on n'a, du reste, aucun

intérêt à obtenir une exactitude plus grande pour la question spéciale, pour laquelle ce procédé est proposé, l'examen du spath fluor destiné à la préparation de l'acide fluorhydrique.

FLUORURES ET PHOSPHATES. — Les fluorures et les phosphates se trouvent fréquemment ensemble dans la nature ; quand on fait l'analyse des phosphates de chaux, des silicates contenant de l'acide phosphorique, etc., il faut toujours chercher à constater la présence du fluor, et souvent il est nécessaire de le doser. La présence du fluor n'apporte aucune difficulté nouvelle dans la reconnaissance et dans le dosage de l'acide phosphorique, mais ce dernier acide complique un peu la détermination du fluor. Nous exposerons dans le chapitre xv les procédés d'analyse qui peuvent être employés pour les silicates contenant des fluorures et des phosphates ; nous prendrons maintenant pour exemple l'analyse d'un phosphate de chaux naturel, mélangé d'argile ferrugineuse, et nous nous occuperons seulement du dosage du fluor, qui doit toujours être fait dans une opération séparée.

Le minéral est mélangé intimement avec 4 parties de carbonate de soude pur ; le mélange est fondu au rouge vif dans un creuset de platine. La matière, refroidie et séparée du creuset, est traitée par l'eau, qui dissout : le carbonate alcalin en excès ; le fluor, une partie de la silice et de l'alumine, une partie de l'acide phosphorique, à l'état de fluorure de sodium, de silicate, d'aluminate et de phosphate de soude. La partie insoluble dans l'eau renferme le reste de la silice, de l'alumine et de l'acide phosphorique, avec le peroxyde de fer et le carbonate de chaux ; elle ne retient pas de fluor quand elle a été bien lavée avec de l'eau bouillante.

On traite la dissolution alcaline comme si elle ne contenait pas d'acide phosphorique, et en suivant la marche indiquée précédemment ; on sature aussi exactement que possible par l'acide azotique, on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en petit excès, et on laisse encore en repos. La plus grande partie de la silice et de l'alumine, une partie de l'acide phosphorique se séparent de la dissolution ; la liqueur filtrée contient encore de l'acide phosphorique, et tout au moins des traces de silice et d'alumine ; elle renferme à peu près tout le fluor, quand les précipités produits par l'acide azotique et par le carbonate d'ammoniaque ont été lavés avec soin.

On verse dans cette liqueur un sel de chaux ; par là on précipite du carbonate et du phosphate de chaux, et tout le fluor à l'état de fluorure de calcium ; on peut négliger, quand on a opéré avec les précautions convenables, les petites quantités de silicate et d'aluminate de chaux qui sont précipitées en même temps. Le mélange de ces composés divers est lavé par décantation, et ensuite reçu sur un filtre : on sèche le filtre, on sépare autant que possible le précipité du papier ; on brûle ce dernier, et on traite par l'acide acétique étendu les cendres et le précipité pulvérisé. L'acide acétique dissout le carbonate de chaux et même la plus grande partie du phosphate : il laisse insoluble un mélange de fluorure de calcium et de phosphate de chaux. On reçoit ce mélange sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés et on pèse ; soit P la somme du poids des deux sels.

On sépare les sels du filtre, on brûle ce dernier, puis on réunit les cendres au mélange de phosphate et de fluorure, on traite ces matières par l'acide sulfurique, on chauffe assez longtemps pour expulser l'acide fluorhydrique ; on laisse refroidir, on ajoute de l'alcool en grand excès, et on laisse déposer le sulfate de chaux. On pèse ensuite, avec les précautions déjà signalées, la chaux à l'état de sulfate, et l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésic : soit p le poids de la chaux, et p' celui de l'acide phosphorique.

La comparaison de ces poids P , p , p' , permet de calculer la proportion du fluor, en tenant compte de l'oxygène, qui remplace le fluor dans sa combinaison avec le calcium lorsqu'on traite par l'acide sulfurique le mélange de phosphate de chaux et de fluorure de calcium. Désignons par X le poids cherché du fluor, et par o le poids de l'oxygène qui l'a remplacé, ces deux inconnues sont liées entre elles par la relation :

$$o = X \frac{O}{Fl}.$$

On a de plus, pour déterminer X , l'équation :

$$X - o = P - (p + p').$$

On en déduit pour la proportion du fluor :

$$X = \frac{Fl}{Fl - O} \left(P - (p + p') \right) = 1,74 \left(P - (p + p') \right).$$

L'évaluation ainsi obtenue n'est jamais exacte; aux causes d'erreur, que nous avons déjà signalées pour le dosage du fluor en l'absence de l'acide phosphorique, il faut ajouter celles qui rendent assez incertaine la détermination de petites quantités d'acide phosphorique. L'influence de ces causes d'erreur est encore plus grande que si le fluor était simplement évalué par différence, car toutes les erreurs commises sont multipliées par le coefficient 1,74.

EAU ET FLUORURES. — Quand les minéraux qui renferment des fluorures contiennent en même temps de l'eau, il est impossible de déterminer exactement l'eau par calcination, parce que les fluorures sont presque tous partiellement décomposés par la chaleur en présence de l'eau, et perdent une partie du fluor. Les produits volatils qui se forment quand on chauffe jusqu'au rouge vif dépendent de la nature des minéraux : il nous suffira d'indiquer ici que la perte éprouvée par calcination ne représente pas exactement l'eau que renferment les substances minérales qui contiennent des fluorures.

On peut diminuer la proportion de fluor volatilisé, et la rendre à peu près négligeable, en soumettant à la calcination le minéral porphyrisé, mélangé intimement avec un poids connu d'oxyde de plomb en excès. Il faut bien se garder cependant de compter sur l'efficacité absolue de cet artifice; et de plus il faut chauffer seulement au degré de température nécessaire pour l'expulsion totale de l'eau. La plupart des fluorures, et notamment le fluorure de plomb, ne sont pas rigoureusement fixes; l'excès d'oxyde métallique ne fait que diminuer, sans l'empêcher complètement, la formation des composés du fluor facilement volatils, qui peuvent se produire sous l'influence de l'eau, de la silice, ou des autres corps que contiennent les minéraux proposés.

CHAPITRE XI.

CHLORE. Cl = 443,28.

Le chlore a une très-grande affinité pour l'hydrogène, pour la plupart des métalloïdes et pour tous les métaux : il en a une très-faible pour l'oxygène, pour l'azote et pour le carbone, et n'entre en combinaison avec eux que dans le cas où ils se trouvent à l'état naissant en contact avec lui : on ne peut préparer les chlorures de carbone que par des procédés assez complexes.

Les composés oxygénés du chlore sont nombreux et très-peu stables ; plusieurs d'entre eux sont employés, dans les arts et dans les laboratoires, comme oxydants énergiques, en raison de la facilité avec laquelle ils abandonnent l'oxygène et le chlore.

Le chlorure d'azote détone avec violence, quelquefois spontanément, et toujours sous des influences très-faibles, par une chaleur douce, par un frottement léger, par le choc : on ne doit jamais chercher à l'utiliser comme agent de chloruration ; il faut, au contraire, éviter avec le plus grand soin de mettre en présence le chlore et l'ammoniaque dans les conditions où le chlorure d'azote pourrait se produire : on s'exposerait inutilement à des explosions dangereuses.

Avec l'hydrogène le chlore ne forme qu'un seul composé, l'acide chlorhydrique, utilisé presque constamment dans les opérations chimiques comme acide très-énergique et non oxydant : on l'emploie très-rarement à l'état gazeux, presque toujours on s'en sert à l'état d'hydrate plus ou moins étendu d'eau.

Les combinaisons du chlore avec la plupart des métalloïdes, le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, le phosphore, le bore, le silicium sont très-volatiles, résistent bien à l'action de la chaleur, mais se décomposent lorsqu'elles sont mises en contact avec l'eau : le chlore se combine avec l'hydrogène de l'eau décomposée, l'autre métalloïde s'empare de l'oxygène.

Plusieurs chlorures métalliques volatils ont la même propriété :

ainsi, les chlorures d'étain, d'antimoine, de titane, de tantale, de tungstène, se décomposent en présence de l'eau, en produisant de l'acide chlorhydrique, des oxydes ou des acides métalliques.

La plupart des chlorures métalliques sont solubles dans l'eau, et leurs dissolutions se comportent comme de véritables sels.

Le chlore existe dans un grand nombre de matières organiques en proportion très-appreciable, mais il est impossible de savoir dans quelles combinaisons il est engagé : car on ne peut le rechercher qu'après avoir détruit toute la substance organique par combustion : les cendres contiennent presque toujours le chlore à l'état de chlorures alcalins.

On trouve dans la nature plusieurs chlorures, formant des espèces minérales bien caractérisées, ou bien en dissolution dans les eaux minérales : ce sont ceux de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium, de plomb, d'argent, de cuivre et de mercure. Le chlorure de sodium est de beaucoup le plus abondant : il existe en amas considérables dans un grand nombre de localités, et en dissolution dans les eaux de la mer, dans les eaux de plusieurs lacs, et dans la plupart des sources minérales ; le chlorure d'argent est un des minerais exploités dans les deux Amériques ; les autres chlorures sont assez rares.

Chalumeau. — On se sert assez rarement du chalumeau pour constater la présence du chlore dans les substances minérales : on préfère ordinairement utiliser les réactions de la voie humide, qui permettent de reconnaître avec certitude, et en même temps de doser, ce métalloïde. Le caractère distinctif du chlore au chalumeau est la coloration bleue que prend la flamme extérieure, quand on chauffe au bout du fil de platine un mélange de la substance proposée avec une perle, préparée d'avance, de sel de phosphore et d'oxyde de cuivre. Ce caractère n'est pas toujours très-sensible quand la matière contient des corps capables de colorer la flamme : ainsi, par exemple, en présence de la soude on aperçoit difficilement la couleur bleue que produirait une petite quantité de chlore.

Nous aurons à étudier le chlore au point de vue de son emploi comme réactif, par voie sèche et par voie humide ; ses combinaisons avec l'oxygène ; l'acide chlorhydrique et les chlorures : nous terminerons par les procédés de dosage.

§ 1. — Chlore.

PRÉPARATION. — Le chlore est employé comme agent chlorurant et comme réactif oxydant. On le prépare toujours en traitant par l'acide chlorhydrique le manganèse du commerce : le gaz est purifié, et desséché quand cela est nécessaire, avant d'être conduit sur les matières, ou dans les dissolutions, sur lesquelles il doit agir. Nous présenterons quelques observations sur la préparation, la purification et la dessiccation du chlore.

Le manganèse du commerce est rarement pur, il contient presque toujours du peroxyde de fer, du sulfate de baryte, de l'argile et des carbonates de chaux et de baryte.

Les carbonates, sous l'action de l'acide, laissent dégager leur acide carbonique ; la présence de ce gaz, mélangé avec le chlore, est la plupart du temps sans aucune influence sur les actions qu'on cherche à produire, et dans ce cas il est inutile de tenir compte de ces carbonates dans la préparation du chlore. Quelquefois cependant il est utile que le chlore soit parfaitement exempt d'acide carbonique : on obtient ce résultat en traitant au préalable les manganèses, qui contiennent des carbonates, par l'acide chlorhydrique étendu et froid. Cet acide décompose les carbonates et n'a aucune action sur les oxydes du manganèse ; quand son action est épuisée, c'est-à-dire quand il ne se produit plus d'effervescence, on lave à grande eau la partie qui n'a pas été dissoute, on la sèche complètement ; on peut ensuite l'employer pour la préparation du chlore.

Lorsqu'on doit faire dégager le chlore un peu rapidement, et pendant plusieurs heures, il faut prendre quelques précautions spéciales ; elles sont indiquées dans tous les traités de chimie ; cependant il est utile de les rappeler ici. Le manganèse, concassé en sable, est placé dans une très-grande fiole, dont le bouchon est traversé par deux tubes ; l'un d'eux sert à conduire le gaz dans un flacon laveur ; l'autre est un tube en S par lequel on introduit l'acide chlorhydrique. On verse sur le manganèse assez d'acide, concentré et fumant, pour produire une bouillie un peu épaisse ; le dégagement de chlore commence presque immédiatement ; quand il se ralentit, on lui donne de l'activité en chauffant légèrement, ou bien en versant par le tube en S une nouvelle quantité d'acide. Il faut éviter de chauffer la fiole au-dessus de 40 degrés, d'abord

parce que l'acide chlorhydrique serait volatilisé, au moins en partie ; ensuite, et principalement, parce que l'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes de manganèse n'est pas du tout la même à la température de 50 à 60 degrés et à la température ordinaire. A froid, l'acide chlorhydrique forme du bichlorure, ou du sesquichlorure, qui se décompose ensuite avec la plus grande facilité en dégageant du chlore : en chauffant légèrement, on facilite sa décomposition, et par là on active le dégagement de chlore. Au contraire, lorsqu'on fait chauffer un peu trop fort, par exemple, à 50 ou à 60 degrés, il ne peut plus se former que du protochlorure ; l'acide chlorhydrique ne peut plus se comporter que comme acide ; il décompose les oxydes du manganèse en les ramenant à l'état de protoxyde avec dégagement d'oxygène.

Lorsque le gaz se dégage un peu rapidement, il entraîne une proportion très-appreciable de chlorure de manganèse, et même de chlorure de fer, quand le manganèse employé est ferrugineux ; il est, de plus, toujours mélangé de vapeurs chlorhydriques. On le purifie en le faisant passer dans un grand flacon laveur contenant de l'eau : la plus grande partie des chlorures métalliques et de l'acide chlorhydrique est retenue par le flacon laveur ; mais la purification n'est pas complète : le gaz qui sort du flacon entraîne encore une petite quantité d'acide chlorhydrique, et même de chlorure de manganèse, quand le dégagement de chlore est continué pendant plusieurs heures ; il est, en outre, saturé de vapeur d'eau. Pour enlever au chlore la totalité des chlorures métalliques, il faut remplacer par de l'acide sulfurique l'eau du flacon laveur ; mais alors le gaz sortant du flacon contient beaucoup d'acide chlorhydrique, et pour retenir cet acide il est utile de conduire le gaz dans un second flacon laveur contenant de l'eau.

Ce moyen est assez imparfait, et le chlore qui sort du second flacon doit encore entraîner au moins des traces d'acide chlorhydrique. De très-petites quantités de cet acide sont ordinairement sans inconvénient dans les divers emplois du chlore, et cela est fort heureux, car on ne connaît aucun agent qui puisse retenir la totalité de l'acide chlorhydrique sans absorber en même temps une partie du chlore, et sans perdre, par conséquent, en très-peu de temps, sa faculté de retenir l'acide.

La dessiccation du chlore peut être obtenue à l'aide de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium ; on place à la suite du se-

cond flacon laveur un tube en U contenant de la ponce imprégnée d'acide sulfurique, puis un tube à chlorure de calcium. A la sortie de ce dernier, le chlore est parfaitement desséché, et s'il contient encore quelque corps étranger, ce ne peut être que des traces d'acide chlorhydrique.

EMPLOI DU CHLORE PAR VOIE SÈCHE. — Le chlore sec est employé par voie sèche pour la préparation d'un certain nombre de chlorures, et dans les analyses des minerais qui renferment du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine, par exemple des cuivres gris, des arseniures et des arsenio-sulfures de nickel et de cobalt. Nous n'avons à considérer que l'emploi du chlore sec dans les analyses. Le minerai bien porphyrisé est placé dans une boule de verre, soudée entre deux tubes; l'un d'eux sert à l'arrivée du courant de chlore pur et sec; l'autre, d'un diamètre intérieur de 0^m,02 environ, est destiné à conduire les produits volatils dans un vase contenant de l'eau, de l'acide chlorhydrique, et même de l'acide tartrique, quand les minerais proposés sont antimonifères.

Opération. — L'appareil étant monté, on met le dégagement de chlore en activité, puis, quand l'air est chassé de l'appareil, on chauffe, avec une lampe à alcool, la boule et le tube par lequel passent les chlorures.

Le chlore se combine avec les métalloïdes et avec les métaux; il forme des chlorures très-volatils avec le soufre, avec l'arsenic et avec l'antimoine; il produit des composés fixes ou peu volatils avec les métaux. On cherche à régler la rapidité du courant gazeux, et la température, de telle manière que les chlorures très-volatils soient entraînés dans le vase contenant de l'eau et de l'acide, et que les chlorures à peu près fixes restent dans la boule, ou au moins dans le tube. S'il était possible d'atteindre facilement ce résultat, l'emploi du chlore sec serait un moyen précieux d'analyse pour les minerais complexes que nous avons cités tout à l'heure; on obtiendrait en une seule opération la séparation très-nette du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine d'avec les métaux, fer, cuivre, nickel, cobalt, plomb, argent, etc. Malheureusement, il est impossible d'éviter l'entraînement partiel du chlorure de fer, qui est par lui-même assez volatil; il en est de même pour le chlorure de zinc; il est même très-difficile d'empêcher qu'une partie des chlorures de cuivre,

de nickel et de cobalt soit entraînée avec les chlorures volatils.

Quand l'action du chlore est terminée, on laisse refroidir la boule et le tube, on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu les chlorures qu'ils contiennent; on fait la séparation et le dosage des métaux: ces opérations sont relativement assez simples, parce que la liqueur ne contient pas d'arsenic et d'antimoine.

Dans le vase contenant de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'acide tartrique, les chlorures de soufre, d'arsenic et d'antimoine sont décomposés dès qu'ils viennent en contact avec le liquide, avec production d'acide chlorhydrique et d'acides sulfurique, arsénique et antimonique; les chlorures métalliques entraînés se dissolvent. L'action de l'eau sur les chlorures volatils étant très-vive, on est exposé à perdre une partie du soufre, de l'arsenic, etc., quand les chlorures n'arrivent pas avec la plus grande lenteur dans l'eau acidulée. En supposant même que, grâce à l'habileté de l'opérateur, cette cause de perte soit écartée, il reste encore à faire dans cette liqueur acide la séparation de l'arsenic et de l'antimoine des métaux, tels que le fer, le zinc, le cuivre, etc., dont les chlorures ont été partiellement entraînés.

Nous avons donné ces détails, qui peut-être ne sont pas ici tout à fait à leur place, pour mieux faire comprendre les difficultés qui s'opposent généralement à l'emploi du chlore sec dans les analyses, et dont la principale est la volatilité, ou le facile entraînement, de certains chlorures métalliques. Du reste, le chlore sec attaque rapidement tous les minéraux analogues aux cuivres gris, même ceux sur lesquels l'action de l'eau régale est lente et quelquefois incomplète.

EMPLOI DU CHLORE PAR VOIE HUMIDE. — Le chlore est employé par voie humide dans trois conditions bien différentes: en présence de l'acide chlorhydrique; dans des liqueurs contenant de l'acétate de soude et ne renfermant pas d'autre acide libre que l'acide acétique; dans des dissolutions alcalines, contenant un excès plus ou moins grand d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins.

Acide
chlorhy-
drique.

On se sert du chlore dans des liqueurs chlorhydriques pour faciliter la dissolution de certains métaux, contenus soit dans des alliages soit dans des composés sulfurés, inattaquables, ou très-lentement attaquables, par l'acide chlorhydrique seul; le chlore remplace alors l'acide azotique et permet d'obtenir une dissolu-

tion de chlorures, qui ne renferme aucun agent oxydant quand le chlore en excès a été chassé par la chaleur.

La matière proposée, très-divisée ou pulvérisée, est placée dans une fiole avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique ; on fait arriver un courant de chlore, et on chauffe doucement jusqu'à ce que tous les métaux soient dissous ; on interrompt alors le dégagement de gaz, en continuant à chauffer jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. Il est utile de faire observer que le chlore n'attaque pas sensiblement le soufre des sulfures métalliques ; la dissolution obtenue ne renferme pas d'acide sulfurique ; le soufre se sépare presque en entier à l'état libre.

L'avantage que présente l'emploi du chlore et de l'acide chlorhydrique sur celui de l'eau régale est le suivant : après expulsion du chlore en excès, on peut faire arriver dans la liqueur, même concentrée, de l'hydrogène sulfuré, sans crainte de voir se déposer une masse considérable de soufre, l'action du réactif sulfurant est beaucoup plus nette. On peut également faire agir l'acide sulfureux comme réductif sur les sels en dissolution, son action commence immédiatement, tandis que dans une liqueur régale il faudrait décomposer d'abord l'acide azotique par l'acide sulfureux, ou bien détruire l'acide par une évaporation, pendant laquelle une partie des chlorures métalliques pourrait être volatilisée ou entraînée par les vapeurs acides.

On se sert quelquefois, pour peroxyder le plomb et le manganèse, de l'action du chlore sur une dissolution contenant de l'acétate de soude ou de potasse, et faiblement acidifiée par l'acide acétique ; nous prendrons pour exemple de cet emploi du chlore l'oxydation de l'acétate de plomb.

Acétate
de soude
et acide
acétique.

L'acétate est versé dans une dissolution un peu concentrée d'acétate de soude, rendue légèrement acide par l'acide acétique ; on chauffe à 45 ou 50 degrés, et on fait arriver un courant un peu rapide de chlore ; au bout de très-peu de temps on voit le plomb se précipiter à l'état de bioxyde, tout à fait insoluble dans l'acide acétique.

Le plomb et le manganèse sont les deux seuls métaux qui puissent former des peroxydes dans les conditions que nous venons d'indiquer, et leur peroxydation peut être utilisée pour les séparer des autres métaux. Cependant l'action oxydante du chlore en présence de l'acide acétique est d'une application assez délicate ;

elle ne réussit que dans des limites très-resserrées de température, de concentration et d'acidité de la liqueur, et ces limites ne peuvent être représentées par des chiffres absolus.

Il est facile de se rendre compte de ces difficultés en recherchant comment les peroxydes de plomb et de manganèse peuvent se former par l'action du chlore, dans une dissolution contenant divers acétates métalliques, de l'acétate de soude et de l'acide acétique libre. Le chlore décompose l'acétate alcalin et forme du chlorure de sodium; l'oxygène se porte, au moins en partie, sur les oxydes de plomb et de manganèse, et les fait passer à l'état de peroxydes; mais les deux oxydes métalliques ne sont pas les seuls corps avec lesquels l'oxygène puisse se combiner: la liqueur renferme l'acide acétique, sur lequel l'action de l'oxygène peut également se porter. En outre, l'action du chlore sur l'alcali peut donner lieu à du chlorure et à du chlorate, sans qu'il y ait une oxydation notable des oxydes ou de l'acide contenus dans la dissolution. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que, dans certaines conditions, le chlore détermine la peroxydation rapide des deux oxydes métalliques, et à ce que, dans des conditions peu différentes, l'oxygène agisse principalement sur l'acide acétique, ou même à ce que le chlore ne produise sur les corps en dissolution qu'une oxydation limitée, son action principale se concentrant alors sur l'alcali.

En présence de l'acide citrique et des citrates, le chlore se comporte à peu près de la même manière, et produit rapidement, dans certaines conditions spéciales, la peroxydation du plomb et du manganèse.

Ces actions du chlore, dans les dissolutions acides renfermant des sels organiques, peuvent être d'une grande utilité dans les analyses; mais, avant de chercher à les employer, il est indispensable de faire de nombreuses expériences, et de se rendre compte des conditions diverses qui sont essentielles à la réussite de l'opération.

Chlore
et liqueurs
alcalines.

Le chlore est plus souvent employé comme oxydant en présence des dissolutions alcalines, et nous avons déjà indiqué, dans les chapitres précédents, quelques-unes de ses applications les plus utiles; il ne nous reste plus à présenter maintenant que des observations générales sur les réactions chimiques qui produisent l'oxydation.

Lorsqu'on fait arriver un courant un peu rapide de chlore dans une dissolution suffisamment concentrée de potasse, chauffée à 50 ou 60 degrés, ou même portée à une température un peu plus élevée, le chlore est rapidement absorbé et produit du chlorure de potassium et du chlorate de potasse ; si la liqueur alcaline est étendue et froide, le chlore est encore absorbé rapidement, mais la décomposition de l'alcali est moins facile ; il ne se forme plus de chlorate, mais seulement de l'hypochlorite de potasse, en même temps que du chlorure de potassium.

Dans les deux cas, les sels formés par les composés oxygénés du chlore exercent des actions oxydantes, plus ou moins énergiques, sur tous les corps solides oxydables qui sont mis en suspension dans la liqueur. L'action commence dès que la proportion des sels oxygénés dans la liqueur a dépassé une certaine limite, variable avec la nature des corps qu'il s'agit d'oxyder et avec la température à laquelle on opère ; elle continue ensuite avec plus ou moins d'énergie, tant qu'on fait agir le chlore, et tant que la dissolution contient de l'alcali libre.

Ainsi, la galène porphyrisée étant mise en suspension dans une dissolution un peu concentrée de potasse, dans laquelle on fait arriver un courant de chlore, on voit au bout d'un certain temps la galène se dissoudre, et ensuite tout le plomb se précipiter à l'état de bioxyde, au moment où l'alcali est presque entièrement saturé par le chlore ; la liqueur contient la totalité du soufre à l'état de sulfate alcalin. En opérant de la même manière sur d'autres sulfures ou sur des oxydes métalliques, on obtient également la dissolution complète du soufre, et le métal passe entièrement à son degré supérieur d'oxydation.

Il faut avoir soin d'interrompre le courant de chlore avant que la totalité de l'alcali libre ait été saturée, car autrement l'action du chlore se porterait sur les oxydes métalliques, et il se produirait, comme avec l'alcali, des chlorures et des chlorates.

Dans un certain nombre de cas, le chlore n'agit pas comme oxydant, le corps solide mis en suspension dans la liqueur alcaline reste inattaqué, et on voit se dégager au bout de quelque temps de l'oxygène, dont la production semble suivre la rapidité du courant de chlore. Cet effet s'observe : avec les pyrites de fer, les cuivres pyriteux, et la plupart des autres sulfures métalliques, lorsqu'ils ne sont pas parfaitement porphyrisés ; avec les per-

oxydes de fer, de manganèse, de nickel, de cobalt; avec le quartz en sable; avec le platine métallique en petits fragments. On doit l'attribuer à un simple effet de présence, à une action catalytique, qui détermine la décomposition du chlorate de potasse à une température inférieure à 100 degrés. Cette décomposition a été observée dans plusieurs fabriques de produits chimiques; lorsqu'on évapore des dissolutions contenant du chlorate de potasse dans des vases où sont tombés accidentellement des matières terreuses, des brins de paille, etc., le chlorate se décompose dès que la dissolution est arrivée à un certain degré de concentration, et l'oxygène se dégage en abondance.

On peut utiliser dans cette action pour préparer aisément de petites quantités d'oxygène; mais quand il s'agit d'opérations analytiques, il faut éviter cette production inutile d'oxygène, et pour cela détruire au préalable l'état physique des corps qui la déterminent, soit par une porphyrisation parfaite, soit par une attaque à l'eau régale.

Un grand nombre de matières organiques, notamment le papier à filtre, sont rapidement oxydées et dissoutes par l'action du chlore en présence d'une dissolution concentrée de potasse: on peut utiliser cette réaction pour la recherche et pour le dosage des composés minéraux qui accompagnent les matières organiques. Cependant on n'a fait dans cette voie qu'un petit nombre d'expériences, et il faut bien se garder de généraliser ce mode d'emploi du chlore; les composés qui prennent naissance par l'action du chlore sont, probablement dans bien des cas, eux-mêmes de nature organique, et peuvent influer d'une manière inattendue sur les réactions ordinaires de la chimie minérale. Les recherches faites jusqu'à présent ont eu pour but spécial le dosage du soufre, dont la transformation en acide sulfurique, et la précipitation à l'état de sulfate de baryte, présentent relativement peu de difficultés.

L'action oxydante du chlore dans les liqueurs alcalines est beaucoup plus énergique quand les corps minéraux, sur lesquels elle doit s'exercer, sont en dissolution. Cela se conçoit aisément, car l'oxydation est bien plus directe; le chlore, en agissant sur la potasse, produit seulement du chlorure, l'oxygène de l'alcali est absorbé par le corps oxydable; il ne se forme du chlorate que quand cette première action est achevée.

Lorsqu'on se sert de l'action du chlore en présence de la potasse pour faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, il est essentiel de chercher d'abord à obtenir la dissolution complète du soufre dans la liqueur alcaline, et de ne faire agir le chlore qu'après avoir obtenu ce résultat. L'oxydation du soufre est alors complète au bout d'un temps très-court, tandis que, si on néglige cette précaution, si on fait arriver le chlore avant que le soufre soit entièrement dissous, on arrive très-difficilement à le transformer complètement en acide sulfurique.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans une dissolution chaude et concentrée de carbonate alcalin, il se produit encore du chlorure et du chlorate, et ce dernier sel exerce sur les corps oxydables, mis en suspension dans la liqueur, une action oxydante identique à celle que nous avons considérée tout à l'heure. Il y a, du reste, presque toujours avantage à employer la potasse de préférence aux carbonates alcalins, parce que l'alcali dissout plus facilement le soufre libre, le sulfure d'arsenic, d'antimoine, de tellure, de sélénium, l'oxyde de plomb, les matières organiques, etc. ; l'oxydation est bien plus rapide et plus complète.

Chlore
et carbonates
alcalins.

§ 2. — Acide chlorhydrique. — Chlorures métalliques.

L'acide chlorhydrique gazeux contient :

Chlore.....	97,25
Hydrogène.....	2,75
	<hr/>
	100,00

Sa composition est représentée par la formule ClH . L'acide anhydre est très-rarement employé dans les analyses, sa préparation dans les laboratoires n'offre aucune difficulté spéciale ; il n'y a donc pas lieu de nous en occuper ici.

L'acide chlorhydrique a pour l'eau une très-grande affinité, et paraît former avec elle une seule combinaison stable, à laquelle on attribue la formule $ClH + 16HO$; c'est un liquide dont la densité est 1,10, et qui entre en ébullition à 110 degrés ; il contient :

Acide chlorhydrique.....	20,20
Eau.....	79,80
	<hr/>
	100,00

Cet hydrate dissout un volume considérable de gaz chlorhydrique ; la dissolution saturée à froid a pour densité 1,21, et contient :

Acide chlorhydrique.....	42,43
Eau.	57,57
	<hr/>
	100,00

Ces nombres ne peuvent être représentés par aucune formule simple, et d'ailleurs les propriétés du liquide semblent indiquer qu'il y a seulement dissolution du gaz dans l'acide hydraté. L'acide chlorhydrique dissous se dégage assez rapidement, même à la température ordinaire ; il produit au contact de l'air humide des fumées qui sont d'abord abondantes, mais qui deviennent de plus en plus faibles à mesure qu'une plus grande quantité du gaz dissous s'est dégagée. Les fumées deviennent insensibles, à la température ordinaire, quand la dissolution ne renferme plus que 25 pour 100 d'acide ; elles redeviennent assez intenses dès qu'on chauffe le liquide, et ne cessent définitivement que quand tout le gaz dissous a été expulsé. L'hydrate $C_{12}H_{10} + 16 H_2O$ donne des vapeurs bien au-dessous de son point d'ébullition, mais ces vapeurs sont incolores ; on peut les reconnaître à leur odeur très-piquante, ou les mettre en évidence en approchant du liquide une baguette de verre récemment plongée dans l'ammoniaque ; il se produit alors du chlorhydrate d'ammoniaque qui apparaît sous forme de fumées blanches.

L'acide chlorhydrique hydraté se mélange avec l'eau en toute proportion ; la dissolution étendue peut être concentrée par la chaleur ; l'eau en excès se vaporise la première en entraînant une partie de l'acide hydraté ; mais on arrive ainsi à obtenir seulement l'acide de densité 1,40. Pour obtenir l'acide plus concentré, dont on se sert habituellement pour les analyses, il faut faire arriver du gaz chlorhydrique dans la dissolution.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PUR. — Les fabriques de produits chimiques livrent deux qualités d'acide chlorhydrique, l'acide pur et l'acide ordinaire.

Le premier contient quelquefois des traces d'acide sulfurique, dont il est facile de constater la présence au moyen du chlorure de baryum (il faut avoir soin d'étendre d'abord l'acide de beaucoup d'eau, le chlorure de baryum étant peu soluble dans l'acide

chlorhydrique concentré). Il donne ordinairement, au contact de l'air humide, des fumées assez abondantes : sa densité est d'environ 1,45, ce qui répond à près de 30 pour 100 d'acide anhydre. Cet acide pur peut être employé, sans essai préalable, dans un grand nombre d'opérations ; mais il faut toujours constater l'absence de l'acide sulfurique lorsqu'on doit se servir des dissolutions pour certains dosages, par exemple pour ceux du soufre, de la baryte, de la strontiane.

On purifie très-aisément l'acide chlorhydrique qui renferme de l'acide sulfurique ; on n'a qu'à le soumettre à une distillation très-lente, en recueillant le gaz dans une petite quantité d'eau ; si on cesse de chauffer quand il ne reste plus dans la cornue que l'acide hydraté, on est parfaitement certain que ce liquide a retenu la totalité de l'acide sulfurique. Il est vrai qu'en opérant ainsi on perd une partie de l'acide chlorhydrique, mais comme le prix de cet acide n'est pas très-élevé, la perte peut être considérée comme peu importante. On pourrait d'ailleurs l'éviter en mettant dans la cornue une petite quantité de chlorure de barium, au moment où la plus grande partie du gaz chlorhydrique a été chassée par la chaleur de sa dissolution, et en continuant la distillation à une température un peu supérieure à 100 degrés.

Il y a toujours une différence de prix très-grande entre l'acide chlorhydrique pur et l'acide ordinaire ; on trouve une notable économie, dans les laboratoires où on emploie de grandes quantités d'acide chlorhydrique pur, à acheter seulement l'acide impur et à le purifier.

L'acide ordinaire est préparé dans les fabriques en traitant le chlorure de sodium plus ou moins pur par l'acide sulfurique concentré ; on économise ce dernier acide en opérant à une température élevée, voisine du rouge sombre¹, et généralement on se sert de cornues en fonte. L'acide chlorhydrique est condensé dans une série de bonbonnes contenant de l'eau.

Ainsi préparé, même avec du chlorure de sodium très-pur, l'acide est nécessairement très-impur : il contient toujours de l'acide sulfurique et du chlorure de fer ; de plus il doit contenir de l'acide sulfureux provenant de l'action de l'acide sulfurique sur les parois métalliques fortement chauffées. Le chlorure de so-

¹ Au rouge sombre l'acide sulfurique décompose le chlorure de sodium en produisant du sulfate neutre, tandis que vers 100 degrés il ne se forme que du bisulfate.

dium employé dans les fabriques est rarement pur : il renferme souvent des matières organiques, et quelquefois du bromure, de l'iodure et de l'azotate alcalins. Les matières organiques sont transformées de diverses manières, mais les produits sont condensés, au moins en partie, dans l'acide chlorhydrique des bonnes, en même temps que les corps organiques qui sont produits par l'action prolongée des vapeurs et des gaz acides sur les bouchons et sur les luts, qui servent à réunir les différentes pièces de l'appareil. Le bromure et l'iodure donnent naissance à du brome et à de l'iode, l'azotate donne de l'acide hypo-azotique ; ces trois corps agissent sur l'acide sulfureux et sur les composés organiques.

Il résulte de là que l'acide chlorhydrique ordinaire renferme toujours de l'acide sulfurique, du chlorure de fer, et des matières organiques ; et que, suivant la nature du chlorure de sodium employé à la préparation, il contient en outre, soit de l'acide sulfureux, des acides bromhydrique et iodhydrique, soit des corps oxydants. Avant de procéder à la purification, il est utile de chercher dans lequel de ces deux derniers cas se trouve l'acide proposé, et pour cela on constate la présence ou l'absence de l'acide sulfureux. A cet effet, on chauffe doucement une petite quantité d'acide, en recueillant les gaz et les vapeurs dans une dissolution de potasse pure : si l'acide proposé contient de l'acide sulfureux, ce composé est facilement chassé par la chaleur, à une température assez basse pour qu'il n'y ait certainement pas d'acide sulfurique entraîné.

La question se trouve ainsi ramenée à constater l'acide sulfureux dans la dissolution alcaline ; on la traite par le chlore, qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, on acidifie par l'acide chlorhydrique pur, et on verse un peu de chlorure de barium ; la formation d'un précipité blanc, dans la liqueur très-étendue, est la preuve de la présence de l'acide sulfureux.

Considérons la purification de l'acide chlorhydrique dans le cas le plus complexe, celui d'un acide contenant de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du chlorure de fer, des matières organiques, et dans lequel peuvent se trouver également de petites quantités des hydracides du brome et de l'iode.

On met d'abord dans l'acide proposé une petite quantité de manganèse, et on chauffe très-doucement, et seulement pendant quelques instants, jusqu'à ce qu'il se produise du chlore ; on

laisse alors refroidir, et le chlore agir à la température ordinaire pendant douze heures; après ce temps on décante pour séparer l'acide du manganèse non dissous. Dans cette première partie de la purification, le chlore détruit une partie des matières organiques; il fait passer tout l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique; il produit des chlorures de brome et d'iode.

On chauffe encore une fois pendant quelques minutes et très-doucement, afin d'expulser au moins une partie du chlore en excès et des chlorures de brome et d'iode; mais on ne peut pas les chasser entièrement, parce qu'on perdrait trop d'acide chlorhydrique. On met dans l'acide un petit excès de tournure de cuivre, on bouche les flacons, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures; on décante l'acide, on ajoute un excès d'acide sulfurique, et on laisse encore dans des flacons bouchés pendant douze heures; durant cette dernière période on agite à deux ou trois reprises, afin de répartir l'acide sulfurique dans toute la liqueur. Le cuivre métallique absorbe ou détruit tous les corps oxydants; l'acide sulfurique transforme les chlorures métalliques en sulfates, et commence à agir sur les matières organiques que le chlore n'a pas détruites.

Après ces diverses opérations, la liqueur acide contient des sulfates de fer, de manganèse et de cuivre; de l'acide sulfurique en excès; des matières organiques; de l'acide chlorhydrique combiné avec l'eau; de l'acide chlorhydrique anhydre en dissolution; elle peut contenir encore des traces de brome et d'iode combinés avec l'hydrogène. On la fait passer dans une grande cornue de verre, placée dans un four spécial, qui permet de chauffer principalement la partie supérieure du liquide; la cornue est réunie avec les appareils de condensation; tous les joints sont faits avec du kaolin bien pur, en pâte consistante, et serrés extérieurement par des bandelettes de linge ou de caoutchouc. On chauffe progressivement la cornue, en ayant soin de ne pas élever la température au-dessus de 100 degrés, et d'arrêter la distillation quand le liquide occupe encore dans la cornue un volume un peu plus grand que celui de l'acide sulfurique employé.

L'acide chlorhydrique est recueilli dans une série de flacons contenant de l'eau; on les renouvelle à mesure que l'eau contenue est saturée d'acide chlorhydrique. Quand la distillation est conduite avec la lenteur convenable, quand elle est arrêtée à

temps, l'acide obtenu est à peine coloré par quelques matières organiques ; il ne contient pas de chlorures métalliques, et il renferme tout au plus des traces d'acide sulfurique, de brome et d'iode.

Quand, au contraire, on conduit trop rapidement la distillation, et quand on la pousse trop loin, l'acide est assez coloré et contient une quantité notable d'acide sulfurique.

Pour obtenir l'acide chlorhydrique tout à fait incolore et parfaitement exempt d'acide sulfurique, il faut le soumettre à une seconde distillation très-lente, après l'avoir mêlé avec une certaine quantité d'acide sulfurique, ou bien en ajoutant peu à peu un excès de cet acide ; il faut d'ailleurs avoir soin d'arrêter l'opération quand il reste dans la cornue un volume liquide au moins double de celui de l'acide sulfurique qu'on a ajouté. Il faut même quelquefois, pour priver l'acide chlorhydrique de la plus faible trace d'acide sulfurique, faire une troisième distillation sur du chlorure de barium. Il est nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique avant la seconde distillation, quand l'acide chlorhydrique est coloré par des matières organiques, parce que cet acide est le réactif le plus commode pour détruire ces matières ; il facilite, du reste, la distillation de l'acide chlorhydrique en s'emparant de l'eau combinée avec ce dernier ; la plus grande partie de l'acide chlorhydrique étant simplement en dissolution peut être expulsée à une température très-modérée.

Il convient d'observer que les dernières périodes de la purification ne peuvent enlever à l'acide chlorhydrique le brome et l'iode qu'il peut contenir après l'action du cuivre métallique ; pour obtenir un acide qui en soit parfaitement exempt, il faut prendre pour la purification un acide ordinaire qui n'en contienne pas. La présence de traces de brome ou d'iode dans l'acide chlorhydrique pur est sans inconvénient dans le plus grand nombre des opérations analytiques ; elle est nuisible dans quelques cas spéciaux, par exemple quand on cherche à constater la présence de très-petites quantités d'acide azotique dans une dissolution, en faisant chauffer cette dissolution avec de l'acide chlorhydrique pur, et en vérifiant si une parcelle d'or métallique est dissoute ou reste inattaquée.

Dans ce cas, comme dans les opérations analogues, il est nécessaire de s'assurer au préalable que la parcelle d'or métallique

n'est pas dissoute quand on la fait chauffer pendant quelque temps dans l'acide chlorhydrique qui doit être employé.

EMPLOI DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — L'acide chlorhydrique est fréquemment employé pour dissoudre les oxydes et diverses combinaisons salines, pour attaquer les silicates, pour décomposer un certain nombre de sulfures, etc. Il forme un très-grand nombre de sels solubles; il est plus énergique que l'acide azotique et n'agit pas comme oxydant; il est bien moins fort que l'acide sulfurique, mais il doit lui être préféré dans un grand nombre d'opérations, parce que la présence de cet acide introduit de grandes difficultés dans plusieurs séparations et dans certains dosages.

Cependant l'acide chlorhydrique présente un inconvénient grave au point de vue des analyses; il est très-volatil, et la plupart des chlorures sont entraînés en proportion appréciable par les vapeurs acides, quand on fait chauffer à 100 degrés les dissolutions qui les contiennent. Les pertes de chlorures sont encore bien plus fortes quand, pour les besoins des analyses, on doit évaporer les liqueurs chlorhydriques jusqu'à siccité. Plusieurs acides, notamment les acides phosphorique et arsenieux, sont également entraînés en partie par les vapeurs chlorhydriques, quand on chauffe à 100 degrés les dissolutions qui les contiennent, et bien plus encore quand on les évapore à sec.

L'acide chlorhydrique agit comme réductif sur un certain nombre de peroxydes, le bioxyde de plomb, les oxydes supérieurs du manganèse, les sesquioxydes de cobalt, de nickel, de cérium, etc.; il les ramène à l'état de protoxydes ou plutôt de protochlorures avec dégagement de chlore ou d'oxygène, suivant la nature de l'oxyde et la manière dont l'opération est conduite. Prenons pour exemple l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de plomb: si on traite le bioxyde sec par l'acide chlorhydrique un peu concentré, il se dégage seulement de l'oxygène, de même que quand on traite le bioxyde par un autre acide fort et non oxydant, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. Si, au contraire, on met le bioxyde récemment préparé, encore humide, en suspension dans l'eau, et qu'on ajoute peu à peu l'acide étendu, on voit le bioxyde se dissoudre rapidement, sans aucun dégagement de gaz; la dissolution contient du bichlorure de plomb; traitée par l'ammoniaque, elle donne un précipité brun

gélatineux de bioxyde. Cette dissolution chauffée doucement laisse dégager du chlore par la décomposition du bichlorure; quand toute odeur de chlore a disparu, l'ammoniaque ne donne plus qu'un précipité blanc de protoxyde. Lorsqu'on fait varier la concentration de l'acide, et qu'on le fait agir sur du bioxyde plus ou moins desséché, on obtient tantôt du chlore, tantôt de l'oxygène, ou même à la fois du chlore et de l'oxygène, suivant qu'on se rapproche plus ou moins des deux cas extrêmes que nous avons d'abord examinés. Il résulte de là qu'il se produit du chlore seulement quand il peut se former du bichlorure, qui est ensuite décomposé par une chaleur douce. Une discussion analogue et la même conclusion s'appliquent à l'action de l'acide chlorhydrique sur les autres peroxydes.

L'acide chlorhydrique se comporte aussi comme réductif avec un assez grand nombre d'acides oxygénés formés par les métalloïdes et par les métaux : l'acide azotique, l'acide arsénique, les acides chromique, manganique, permanganique, etc. Il décompose presque instantanément les acides oxygénés du chlore. Le mélange des deux acides chlorhydrique et azotique, connu sous le nom d'*eau régale*, est constamment employé dans les laboratoires comme réactif acide, et en même temps oxydant ou chlorurant. Lorsqu'on traite un azotate par l'acide chlorhydrique, ou bien un chlorure soluble par l'acide azotique, la liqueur chauffée doucement possède les facultés oxydantes de l'eau régale. Ces actions de l'acide chlorhydrique sur certains acides oxygénés sont d'ailleurs complètement expliquées dans tous les traités de chimie, et il est inutile d'insister davantage sur ce sujet.

CHLORURES MÉTALLIQUES. — Les chlorures métalliques peuvent être produits par différents procédés, par l'action du chlore sur les métaux, sur les sulfures, ou sur les oxydes mélangés avec du charbon; par l'action de l'acide chlorhydrique sur les métaux, sur les sulfures, sur les oxydes : nous n'avons à considérer ici que les chlorures produits par voie humide, et à indiquer d'une manière générale comment ils se comportent avec les réactifs les plus ordinairement employés.

Presque tous les chlorures sont solubles dans l'eau. Par évaporation à sec de leur dissolution, un grand nombre d'entre eux sont partiellement décomposés; les résidus de l'évaporation con-

tiennent des mélanges d'oxydes et de chlorures ; les chlorures alcalins, ceux de barium, de strontium et de calcium, font presque seuls exception.

Le chlorure d'argent, les protochlorures de cuivre, de mercure, d'iridium, d'or, et de platine, sont insolubles dans l'eau. Le chlorure d'argent est insoluble dans l'acide azotique étendu, mais il se dissout en petite quantité dans l'acide azotique un peu concentré ; il est encore plus soluble dans l'acide chlorhydrique : la faculté dissolvante des deux acides est bien plus grande à la température de 100° qu'à la température ordinaire. Le chlorure d'argent se dissout rapidement et complètement dans l'ammoniaque, dans les chlorures alcalins, dans le sel ammoniac, et généralement dans tous les chlorures en dissolutions un peu concentrées. Le chlorure d'argent change de couleur à la lumière, et perd en même temps la faculté de se dissoudre entièrement dans l'ammoniaque et dans les chlorures ; on lui rend sa solubilité en le traitant par de l'eau de chlore, ou par un peu d'eau régale très-étendue.

Le protochlorure de mercure est insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique étendu, et même dans les dissolutions très-peu concentrées de chlorures alcalins. Il se rassemble moins bien que le chlorure d'argent, et se volatilise à une température peu élevée. Il change aussi de couleur à la lumière et devient presque noir.

Le protochlorure de cuivre est insoluble dans l'eau, mais soluble dans tous les acides.

Les protochlorures d'or, d'iridium, et de platine, se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de plomb est soluble dans l'eau bouillante, mais peu soluble à froid ; il ne se dissout pas avec plus de facilité dans l'acide chlorhydrique ; ses dissolutions neutres ou acides laissent toujours déposer des cristaux par refroidissement ; cette facile cristallisation est une véritable difficulté dans les analyses des minéraux contenant du plomb. On peut l'éviter en ajoutant aux liqueurs chlorhydriques une certaine quantité de chlorure de sodium, qui augmente beaucoup la solubilité du chlorure de plomb ; le sel ammoniac agit un peu comme le chlorure de sodium, mais il ne suffit pas pour empêcher complètement la formation des cristaux par refroidissement, à moins que la proportion du plomb ne soit très-petite. Le chlorure de plomb est à peu près insoluble dans l'alcool, mais cette insolubilité est à

peine assez nette pour qu'on puisse l'utiliser dans les analyses.

Les chlorures solubles sont décomposés assez facilement par l'acide sulfurique employé en excès ; en évaporant lentement la dissolution on peut expulser la totalité de l'acide chlorhydrique, et obtenir, sans aucune perte, les métaux à l'état de sulfates. Il n'en est pas de même quand on ajoute l'acide sulfurique seulement en quantité suffisante pour former des sulfates neutres ; dans ce cas, la décomposition des chlorures n'est pas complète, et pendant l'évaporation, une partie des chlorures se volatilise, ou bien est entraînée par les vapeurs acides. L'action de l'acide sulfurique sur les chlorures insolubles ou peu solubles est beaucoup moins énergique ; ainsi on ne parvient pas à transformer complètement le chlorure d'argent en sulfate par l'acide sulfurique, même quand cet acide est concentré et employé en excès : la transformation du chlorure de plomb en sulfate ne réussit pas non plus par l'acide sulfurique.

Les dissolutions neutres ou acides des chlorures se comportent à très-peu près comme les sels formés par les acides oxygénés, en présence des réactifs divers employés dans les opérations analytiques ; il y a cependant quelques légères différences, que nous indiquerons dans les chapitres consacrés aux métaux.

Les chlorures insolubles dans l'eau sont décomposés par les carbonates alcalins, lentement quand on opère dans des dissolutions, rapidement et complètement quand on procède par voie sèche ; dans ce dernier cas, on doit craindre qu'une partie du chlorure ne soit volatilisée avant que toutes les matières soient portées à la température rouge, nécessaire à la décomposition des chlorures par les carbonates. On évite la volatilisation des chlorures par un artifice très-simple : le mélange de chlorures et de carbonate alcalin en excès est placé dans un creuset de platine, et recouvert par une couche un peu épaisse de carbonate de soude pur ; le creuset est chauffé vivement d'abord par la partie supérieure, ensuite sur toute sa hauteur ; le carbonate alcalin entre ainsi en fusion avant que le mélange soit fortement chauffé, et décompose aisément les vapeurs de chlorures qui peuvent se produire plus tard.

CHARACTÈRES DISTINCTIFS. — La plupart des chlorures étant solubles dans l'eau, on a presque toujours à reconnaître la présence

du chlore dans des dissolutions ; quand il s'agit de matières insolubles, on peut toujours faire passer la totalité du chlore à l'état de chlorure alcalin, et l'obtenir en dissolution, en fondant cette matière avec du carbonate de soude, et en traitant par l'eau la masse fondue.

Nous avons donc à exposer les caractères distinctifs des chlorures seulement dans le cas d'une dissolution neutre, ou d'une liqueur renfermant du carbonate de soude en excès.

La dissolution proposée, très-étendue d'eau, est acidifiée faiblement par l'acide azotique ; on attend, s'il y a lieu, que l'acide carbonique soit volatilisé en grande partie, puis on verse quelques gouttes d'azotate d'argent. On reconnaît la présence du chlore dans la dissolution proposée à la formation d'un précipité blanc, se rassemblant très-rapidement par l'agitation, changeant de couleur quand on l'expose à la lumière du soleil, et devenant alors successivement rosé, violet, gris et noir ; ce précipité, traité par l'ammoniaque avant d'être altéré par la lumière, se dissout immédiatement ; il se reproduit quand on sature l'ammoniaque par l'acide azotique. Le chlorure d'argent possède seul ces caractères ; ils sont par conséquent parfaitement distinctifs ; ils ne laissent pas le moindre doute sur la présence ou l'absence du chlore. On pourrait cependant confondre le chlorure d'argent avec le bromure ; nous indiquerons dans le chapitre suivant comment on peut distinguer ces deux composés. Le brome ne se présente d'ailleurs que très-rarement dans les substances minérales, et il fait toujours l'objet d'une recherche spéciale.

DOSAGE DU CHLORE DANS LES CHLORURES.

Il est quelquefois utile d'évaluer la proportion du chlore gazeux qui est produit dans certaines réactions : par exemple, dans l'essai commercial des minerais de manganèse. Nous n'avons pas à considérer ici ces cas spéciaux, dans lesquels la détermination du chlore n'est qu'un moyen d'arriver à la composition de certains oxydes métalliques, ou de reconnaître la valeur commerciale d'un minerai employé dans les arts. Nous nous bornerons à l'exposé des opérations qui sont nécessaires pour le dosage du chlore dans l'acide chlorhydrique, dans les chlorures solubles, et dans les chlorures insolubles.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. — CHLORURES SOLUBLES. — Le dosage de l'acide chlorhydrique et du chlore dans les dissolutions peut être fait avec une grande exactitude, en versant dans la liqueur acidulée par l'acide azotique un petit excès d'azotate d'argent, et en pesant le chlorure d'argent précipité : 100 de chlorure d'argent répondent à 24,72 de chlore et à 25,42 d'acide chlorhydrique. Il faut prendre dans les opérations des précautions assez délicates, variables avec la nature des corps qui se trouvent dans les dissolutions proposées : nous indiquerons ici seulement les précautions les plus essentielles, en réservant les cas spéciaux pour les chapitres suivants.

Prenons pour exemple le dosage du chlore dans une dissolution qui renferme une assez forte proportion de sels alcalins. La liqueur, très-étendue et froide, est acidulée par l'acide azotique : l'acide doit être ajouté en dissolution étendue, et par petites quantités à la fois, surtout quand la liqueur renferme des carbonates ; cette précaution est essentielle pour empêcher que la liqueur s'échauffe, et qu'il y ait réaction entre les deux acides azotique et chlorhydrique. On verse dans la liqueur, froide et acide, une dissolution un peu étendue d'azotate d'argent ; on agite vivement la fiole jusqu'à ce que le précipité soit rassemblé, et on vérifie, en versant de nouveau une petite quantité d'azotate d'argent, que la précipitation du chlore est complète. On peut alors faire chauffer doucement la liqueur, afin de mieux rassembler le chlorure d'argent, sans craindre que l'acide azotique étendu décompose ce chlorure ; mais, avant de procéder au lavage du précipité, il convient de laisser refroidir la fiole, parce que le chlorure d'argent est à peu près insoluble seulement dans l'acide azotique étendu et froid, et qu'il se dissout au contraire en proportion appréciable dans le même acide à l'aide de la chaleur. Il est essentiel, d'ailleurs, de n'ajouter à la dissolution proposée qu'un très-faible excès de cet acide, car il dissout, lorsqu'il est un peu concentré, une quantité notable de chlorure d'argent.

La précipitation du chlore étant ainsi obtenue à très-peu près complète, il faut laver le précipité, qui est très-poreux et imprégné de tous les sels que renferme la liqueur ; le lavage est toujours très-long ; il doit se faire par décantation, quand la liqueur, dans laquelle s'est formé le chlorure d'argent, est très-chargée de sels alcalins ; on diminue la difficulté du lavage en

opérant dans une liqueur très-étendue. La masse du chlorure d'argent est bien rassemblée au fond de la fiole, mais on voit presque toujours nager à la surface du liquide de petites pellicules de chlorure ; elles obligent à se servir d'un siphon pour les décantations, et à faire passer toutes les liqueurs sur un filtre pesé d'avance¹, sur lequel on reçoit ensuite le précipité tout entier, lorsqu'on pense avoir enlevé par les décantations successives la presque totalité des sels adhérents au chlorure d'argent.

On achève le lavage sur le filtre avec de l'eau bouillante ; on fait ensuite sécher à 100 degrés, et on pèse ; l'augmentation de poids du filtre donne la proportion du chlorure d'argent : on n'obtient ainsi qu'une approximation, parce que, le chlorure étant très-hygrométrique, il est à peu près impossible de le sécher complètement à la température de 100 degrés. Quand il est nécessaire d'obtenir un dosage très-exact, il faut prendre le poids du chlorure d'argent après l'avoir chauffé beaucoup plus fortement.

On détache autant que possible le chlorure du filtre ; on pèse le papier qui retient encore une petite quantité du précipité, et la partie du chlorure d'argent séparée du papier. On obtient ainsi, en tenant compte du poids du filtre, le poids P total du chlorure d'argent simplement desséché à 100 degrés, et le poids P' du chlorure d'argent détaché du filtre, sur lequel on doit continuer les opérations.

Le chlorure d'argent est toujours un peu altéré par la lumière ; lorsque sa couleur est seulement le gris un peu violacé, il n'y a pas lieu d'en tenir compte, la perte de chlore est tout à fait inappréciable à la balance ; quand, au contraire, le chlorure d'argent, exposé au soleil pendant la décantation, a été profondément altéré, et présente une couleur noire ou d'un gris verdâtre, la perte de chlore est appréciable ; il est nécessaire de rendre au chlorure sa couleur blanche, avant de chercher à le dessécher complètement. On y arrive aisément et très-rapidement en plaçant le chlorure altéré dans une petite capsule de porcelaine, et en l'humectant avec de l'eau de chlore. La capsule dans laquelle on fait cette opération, devant servir ensuite à la calcination, il est utile d'en prendre d'avance la tare exacte ou le poids.

¹ Le lavage par décantation, fait de cette manière, exige un temps considérable : après chaque décantation il est prudent de laver le filtre, afin que le papier ne soit pas imprégné de sels au moment où on y fait passer le chlorure d'argent, à peu près complètement lavé par décantation.

Le chlorure d'argent séparé du papier, traité ou non par l'eau de chlore, est chauffé progressivement jusqu'à 200 degrés, ou même une température plus élevée jusqu'à ce qu'un commencement de fusion se produise. On laisse refroidir et on pèse ; du poids obtenu on retranche le poids ou la tare de la capsule, et on obtient le poids P'' du chlorure d'argent parfaitement sec, contenu dans la partie du précipité, de poids P' , sur laquelle on a opéré : $P'' \frac{P}{P'}$ est le poids du chlorure d'argent qui doit servir à calculer la proportion du chlore ou celle de l'acide chlorhydrique. Il faut éviter de chauffer le chlorure d'argent jusqu'à fusion parfaite, parce que ce composé est assez volatil et donne des vapeurs appréciables à une température peu supérieure à celle à laquelle il entre en fusion. Il suffit, du reste, de le maintenir pendant quelques minutes à 200 degrés pour lui enlever certainement toute son eau hygrométrique ; il est inutile de dépasser cette température.

On a quelquefois à doser le chlore dans une dissolution contenant un excès énorme de sels alcalins ; le lavage du chlorure d'argent est alors tellement difficile qu'on ne peut pas espérer de le faire en une fois ; il faut procéder de la manière suivante : le précipité donné par l'azotate d'argent dans la liqueur azotique, partiellement lavé par cinq ou six décantations, est dissous dans l'ammoniaque, précipité de nouveau par l'acide azotique étendu, puis lavé par décantations, et enfin reçu sur un filtre pesé. L'efficacité de ce procédé est trop évidente pour qu'il soit utile de l'expliquer.

Chlorures insolubles. — Le dosage du chlore dans les chlorures insolubles peut être ramené au cas général que nous venons de considérer : la matière proposée est mise en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur ; la dissolution est évaporée lentement à sec ; le résidu contient le chlorure déjà partiellement décomposé, mélangé très-intimement avec le carbonate alcalin ; ce mélange est chauffé jusqu'à fusion dans un creuset de porcelaine, et enfin la matière fondue est traitée par l'eau. La dissolution renferme tout le chlore à l'état de chlorure de sodium ; on en fait le dosage à l'état de chlorure d'argent, en prenant les précautions que rend nécessaires la présence des sels alcalins.

Dans quelques cas particuliers il est possible de déterminer le

chlore par différence : par exemple, dans le chlorure d'argent, dans les protochlorures de cuivre, d'iridium, d'or et de platine, quand on est certain de la pureté absolue de ces composés. On réduit le chlorure par l'hydrogène, et on pèse le métal produit par cette réduction ; les deux pesées du chlorure et du métal peuvent être faites très-exactement, et la détermination du chlore par différence est par conséquent fort exacte.

CHLORURES VOLATILS. — L'analyse des chlorures très-volatils, décomposables par l'eau, présente de grandes difficultés ; nous en signalerons quelques-unes, en considérant les chlorures des métalloïdes étudiés jusqu'ici. Ces exemples suffiront pour faire comprendre de quelle manière il convient d'opérer pour les chlorures métalliques qui possèdent des propriétés analogues.

Chlorures de soufre. — Les chlorures de soufre ne peuvent pas être pesés avec exactitude ; il faut donc opérer sur une quantité indéterminée, les mettre en présence de l'eau avec les précautions indispensables pour éviter que l'action trop vive occasionne des pertes par projection ou par volatilisation ; on dose ensuite le chlore et le soufre dans les produits de la décomposition.

Le chlorure proposé est renfermé dans de très-petites ampoules, que l'on brise successivement dans un volume considérable d'une dissolution étendue de potasse ou de soude. L'action est très-vive et on ne parvient pas toujours à éviter les pertes : quand on s'en aperçoit, il faut recommencer l'expérience en se servant d'ampoules plus petites, et d'un volume encore plus grand de la dissolution alcaline. La décomposition du chlorure produit du chlorure alcalin, du sulfate, du sulfite, de l'hyposulfite et du soufre ; ce dernier se dissout lentement dans la liqueur alcaline, en produisant du sulfure et de l'hyposulfite.

Quand tout le soufre est en dissolution, on divise la liqueur en deux parties égales, après l'avoir rendue aussi homogène que possible par une agitation prolongée.

Dans l'une d'elles on dose le soufre, et dans l'autre le chlore. Pour doser le soufre, il faut transformer d'abord en acide sulfurique les divers composés du soufre qu'a produits la décomposition du chlorure ; on ajoute à la liqueur une nouvelle quantité de potasse, on chauffe à 50 ou 60 degrés, et on fait arriver du chlore pendant quelques minutes. On est alors certain que tout le soufre

se trouve à l'état d'acide sulfurique ; on en fait la précipitation et le dosage à l'état de sulfate de baryte , avec les précautions indiquées dans le chapitre V.

Pour doser le chlore, on procède sur la seconde partie de la liqueur, à peu près comme il a été dit au sujet des chlorures solubles ; on acidifie peu à peu par l'acide azotique, ce qui produit un dépôt de soufre et un dégagement de gaz ; on attend que le soufre soit déposé, on le sépare par filtration, et on verse de l'azotate d'argent. Il se forme un précipité de chlorure d'argent, qui peut être accompagné d'une petite quantité de sulfate d'argent ; mais ce composé étant peu soluble seulement dans l'eau pure, est enlevé assez facilement au chlorure par des lavages un peu prolongés avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. Le dosage du chlore ne présente pas en réalité des difficultés plus grandes que si la liqueur azotique ne contenait pas d'acide sulfurique.

Chlorures de sélénium et de tellure. — L'analyse des chlorures de sélénium doit être faite de la même manière que celle des chlorures de soufre ; leur décomposition, en présence d'une dissolution alcaline étendue, produit du chlorure alcalin, du séléniate, du sélénite alcalin, et un dépôt de sélénium libre. On sépare le sélénium par filtration, on le lave et on le pèse. On dose le reste du sélénium dans une partie de la liqueur filtrée ; dans l'autre partie, on détermine le chlore en le précipitant à l'état de chlorure d'argent, après avoir acidulé la liqueur par l'acide azotique ; mais on éprouve une difficulté assez grande à dissoudre, par des lavages prolongés avec de l'eau acidifiée par l'acide azotique, la totalité des séléniate et sélénite d'argent, qui sont précipités en même temps que le chlorure. On n'a cependant pas d'autre moyen de purifier le chlorure d'argent.

Les mêmes observations s'appliquent à l'analyse des chlorures de tellure.

Chlorures d'arsenic. — On peut analyser les chlorures d'arsenic en suivant la même méthode ; leur décomposition, en présence d'une dissolution alcaline étendue, produit du chlorure, de l'arséniate ou de l'arsénite alcalin. La liqueur étant divisée en deux parties, on peut, sans difficultés spéciales, doser dans l'une l'arsenic et dans l'autre le chlore ; les acides de l'arsenic forment avec l'oxyde d'argent des sels assez solubles dans l'acide azotique étendu : leur présence ne complique pas notablement le dosage du chlore.

Chlorures de phosphore. — Le perchlorure de phosphore est également décomposé par une dissolution alcaline très-étendue, avec production de chlorure et de phosphate alcalins. La réaction est très-vive ; cependant on parvient encore à ne pas perdre de chlorure de phosphore ; le dosage du chlore et celui du phosphore peuvent être faits par les méthodes ordinaires sur deux parties séparées de la dissolution. On a, de plus, une vérification des deux dosages, parce qu'il est possible de peser le chlorure de phosphore. Cette vérification n'existe pas pour le protochlorure, auquel le même procédé d'analyse est applicable.

CHLORE ET FLUOR. — Le chlore et le fluor se trouvent ensemble dans un certain nombre de minéraux assez rares, notamment dans plusieurs silicates ; les dosages de ces deux métalloïdes ne présentent pas de difficultés particulières quand on dispose d'une certaine quantité de matière, assez grande pour qu'on puisse les faire dans deux opérations séparées. Il faut presque toujours, par suite de la rareté des minéraux, doser le chlore et le fluor dans la même opération ; on doit alors prendre des précautions minutieuses pour obtenir un peu d'exactitude.

Considérons d'une manière générale le cas d'un silicate difficilement attaquable par les acides, contenant des bases diverses : alumine, oxyde de fer, chaux, etc. Le minéral porphyrisé est mélangé avec six parties de carbonate de soude ; le mélange est fondu dans un creuset de platine, et maintenu au rouge vif pendant un quart d'heure ou vingt minutes. La matière fondue est détachée du creuset et traitée par l'eau ; la dissolution contient le carbonate alcalin en excès, le chlore, le fluor, une partie de la silice et de l'alumine, combinés avec le métal et avec l'alcali. On commence par séparer, autant que possible, la silice et l'alumine, en opérant comme il a été dit dans le chapitre précédent ; on étend d'eau, on sature à peu près exactement le carbonate alcalin par l'acide azotique, et on laisse en repos pendant plusieurs jours ; on ajoute un petit excès de carbonate d'ammoniaque, et on abandonne encore une fois la liqueur à un repos prolongé. On sépare par filtration l'alumine et la silice, et on précipite le fluor par l'azotate de chaux ; on dose le fluor dans le précipité avec les précautions ordinaires ; le dosage n'est pas influencé par la présence du chlore, qui reste entièrement en dissolution.

Pour déterminer le chlore, il faut aciduler la liqueur filtrée par l'acide azotique, précipiter par l'azotate d'argent et peser le chlorure d'argent.

Le dosage du chlore est à peu près exact quand tous les réactifs employés sont rigoureusement purs, ou parfaitement exempts de toute trace de chlore. Il est essentiel d'essayer à ce point de vue tous les réactifs, avant de les employer dans l'analyse.

Nous n'indiquerons pas ici les nombreuses causes d'erreur qui empêchent le dosage d'être tout à fait exact, parce que ces détails seront mieux à leur place dans le chapitre XV, à l'article de l'*analyse des silicates contenant du chlore*; nous insisterons seulement sur un point essentiel : le chlorure d'argent est précipité dans une liqueur qui renferme une proportion considérable de sels divers : sels alcalins, sels ammoniacaux, sels de chaux ; il est imprégné d'une quantité assez grande de tous ces sels, même quand on a la précaution d'étendre la liqueur d'un volume d'eau considérable. Il est impossible de le purifier complètement avec de l'eau seule ; il faut toujours le redissoudre dans l'ammoniaque et le précipiter de nouveau par l'acide azotique.

MATIÈRES ORGANIQUES. — On a quelquefois à doser le chlore dans des dissolutions qui contiennent des acides ou d'autres matières organiques. On réussit ordinairement le dosage en suivant la marche précédemment indiquée : précipitation par l'azotate d'argent dans la liqueur acidulée par l'acide azotique ; pesée du chlorure d'argent. La présence des matières organiques retarde quelquefois la précipitation, ou bien elle rend le précipité plus difficile à laver ; mais, en général, le chlore se dépose complètement à l'état de chlorure d'argent, et le dosage est aussi exact qu'en l'absence de tout corps de nature organique.

Il est cependant très-prudent de constater par des expériences spéciales que les corps contenus dans la dissolution proposée ne peuvent former, en présence de l'azotate d'argent, aucun composé insoluble dans l'acide azotique étendu, et que ces corps n'exercent aucune influence sur la précipitation du chlorure d'argent. Si ces expériences préalables indiquent que le chlore ne peut pas être seul et complètement précipité, on se trouve dans la nécessité d'évaporer à sec la liqueur proposée et de calciner le résidu de l'évaporation, de manière à décomposer toutes les

substances organiques, et de rechercher le chlore dans les cendres. Il y a certainement une perte considérable de chlore pendant l'évaporation et surtout pendant l'incinération. Le dosage du chlore, fait sur les cendres, ne peut donner aucune indication certaine de la proportion de ce métalloïde contenue dans la dissolution primitive ; ce dosage n'est utile que pour l'analyse des cendres elles-mêmes.

Le chlore existe certainement en quantité appréciable dans la plupart des corps organisés, et dans un grand nombre de substances organiques ; mais jusqu'à présent on n'a fait connaître aucun procédé qui permette de le déterminer en opérant sur ces matières, on n'a cherché à le doser que dans les cendres.

§ 3. — Combinaisons du chlore avec l'oxygène.

Le chlore forme avec l'oxygène les composés suivants : l'acide hypochloreux, auquel on attribue la formule ClO ; l'acide chloreux, ClO^2 ; l'acide hypochlorique, ClO^3 ; l'acide chlorique, ClO^4 ; l'acide perchlorique, ClO^7 . L'acide hypochloreux, les acides chlorique et perchlorique, forment avec les bases des sels assez bien définis, employés dans les arts ou dans les laboratoires ; les deux autres acides ne se combinent pas avec les bases, et nous n'avons pas à nous en occuper ici ; nous rappellerons seulement dans quelles circonstances ils se produisent.

L'acide chloreux prend naissance quand on traite le chlorate de potasse par l'acide azotique et par l'acide arsénieux ; l'acide hypochlorique est le produit de la décomposition du chlorate de potasse par l'acide sulfurique un peu concentré et par l'acide oxalique. Ces deux composés détonent avec facilité par la chaleur ; mis en présence de l'eau, ils se comportent comme oxydants, et comme chlorurants, très-énergiques envers tous les corps susceptibles d'absorber l'oxygène ou le chlore ; avec les dissolutions alcalines concentrées ils produisent des chlorures et des chlorates.

ACIDE HYPOCHLOREUX. ClO .

L'acide hypochloreux contient :

Chlore.	81,59
Oxygène.	18,41
	<hr/>
	100,00

Cet acide est très-peu stable quand il est isolé ; il forme avec les bases des sels qui sont décomposés avec la plus grande facilité sur des influences très-diverses ; ils se comportent comme oxydants énergiques envers les matières organiques, et envers tous les corps minéraux qui possèdent quelque affinité pour l'oxygène. Ils sont décomposés par les acides les plus faibles, même par l'acide carbonique de l'air ; l'acide hypochloreux est dans ce cas séparé de la base, et se divise en chlore et en oxygène : en raison de cette action de l'acide carbonique de l'atmosphère, tous les hypochlorites ont une odeur de chlore très-facile à reconnaître. Cette odeur et leur propriété décolorante sont leurs caractères distinctifs.

On n'emploie, du reste, jamais les hypochlorites isolés, parce qu'il faudrait les préparer par l'action directe de l'acide hypochloreux sur les oxydes. Les *chlorures décolorants*, dont on se sert dans l'industrie, et qu'on a quelquefois à examiner dans les laboratoires, s'obtiennent en faisant arriver du chlore sur de la chaux hydratée ou dans des dissolutions alcalines très-étendues ; ce sont des mélanges d'hypochlorites et de chlorures, accompagnés souvent d'hydrate de chaux, d'alcalis ou de carbonates. Ils sont décomposés avec facilité par les acides les plus faibles, et répandent, au contact de l'air, l'odeur de chlore qui distingue les hypochlorites. Ils agissent comme oxydants énergiques, et décolorent rapidement la plupart des matières organiques ; on les fait agir ordinairement en présence d'un acide plus ou moins étendu : leur faculté décolorante est alors égale à celle du chlore qui a été employé à leur préparation.

Nous ne nous arrêtons pas à décrire les procédés de dosage de l'acide hypochloreux et d'analyse des chlorures décolorants : ce sont des opérations généralement peu utiles ; nous indiquerons seulement de quelle manière il faut procéder pour déterminer la valeur commerciale des chlorures décolorants.

CHLOROMÉTRIE. — Les actions décolorantes exercées sur les matières organiques, en présence d'un acide faible, étant produites par le chlore contenu dans ces chlorures, il s'agit, pour déterminer leur valeur commerciale, d'évaluer, par des procédés d'une exécution simple, la proportion de chlore qui peut être mise en liberté par un acide. L'unité de force décolorante, adoptée depuis

plusieurs années, est celle d'un litre de chlore sec, à la température de 0 degré et sous la pression de 0^m,76 : l'unité est divisée en 100 parties, qui sont les degrés de l'échelle chlorométrique.

On traite par l'eau un poids déterminé, et toujours le même, du chlorure décolorant ; on étend la liqueur de manière que son volume soit de 1 litre ; on introduit une partie de cette dissolution dans une burette graduée, et on évalue le volume qu'il faut verser dans une liqueur titrée d'acide arsénieux, pour opérer la transformation complète de cet acide en acide arsénique. Cette évaluation donne les éléments nécessaires pour calculer le volume de chlore que contient un litre de la dissolution, faite avec le poids employé du chlorure décolorant.

Avant de décrire l'opération, il convient d'indiquer de quelle manière on prépare la liqueur titrée de l'acide arsénieux.

Préparation de la liqueur titrée. — On dissout 4^{gr},434 d'acide arsénieux pur et sec dans un litre d'eau et d'acide chlorhydrique, employés en parties égales : ce poids d'acide exige 3^{gr},17 de chlore, soit 1 litre mesuré à la température de 0 degré et sous la pression de 0^m,760, pour être transformé en acide arsénique.

Quand on n'est pas certain de la pureté de l'acide arsénieux, on est obligé de vérifier le titre de la liqueur ; s'il n'est pas rigoureusement celui que nous venons d'indiquer, il faut calculer le poids de l'acide arsénieux impur qu'il convient d'employer pour obtenir une liqueur qui exige exactement 1 litre de chlore pour l'oxydation complète de l'acide arsénieux.

On vérifie le titre de la liqueur au moyen d'une dissolution de chlore dans l'eau de chaux, contenant 1 litre de chlore, mesuré à 0 degré et sous la pression de 0^m,76, pour 1 litre de liquide.

On fait passer un certain volume de cette dissolution de chlore dans une burette graduée, dont chaque degré correspond à un dixième de centimètre cube : d'un autre côté, on mesure 10 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse, on la met dans un flacon cylindrique, en verre blanc, à fond plat, et on colore la liqueur par une goutte d'indigo. On verse peu à peu la dissolution de chlore, en ayant soin d'agiter de manière à produire le mélange rapide des deux liquides : on s'arrête au moment précis où la couleur bleue disparaît, signe certain de la transformation totale de l'acide arsénieux contenu dans les 10 centimètres cubes employés. On lit alors sur l'échelle de la pipette le nombre V de cen-

timètres cubes de la dissolution de chlore qui ont été versés dans la liqueur d'acide arsénieux. Si cette dissolution est au titre désiré, on doit avoir : $V = 10$ centimètres cubes : dans le cas où V est plus petit, on conclut que l'acide arsénieux est impur, et en même temps qu'il faut employer $\frac{10}{V}$ 4^{gr},434 de cet acide, dissous dans 1 litre d'eau et d'acide chlorhydrique, pour obtenir la liqueur au titre convenable ; la liqueur préparée avec ce poids d'acide arsénieux exige un volume de chlore égal au sien pour la transformation totale de l'acide arsénieux en acide arsénique.

Dans la vérification du titre, dont nous venons de parler, on se sert d'une dissolution de chlore dans l'eau de chaux contenant pour 1 litre de liquide exactement 1 litre de gaz, à 0 degré et sous la pression de 0^m,76 : on prépare cette dissolution en traitant par l'acide chlorhydrique un poids p de manganèse, tel qu'il se dégage 1 litre de chlore ; ce poids p serait de 3^{gr},90 si on se servait de bioxyde parfaitement pur ; mais il est à peu près impossible de se procurer même quelques grammes de ce bioxyde ; on doit ordinairement se servir de manganèse plus ou moins impur ; il faut alors déterminer par une expérience spéciale la quantité de chlore que produit ce minerai traité par l'acide chlorhydrique, et calculer d'après cela le poids p qu'il convient d'employer pour obtenir 1 litre de gaz. L'essai du manganèse se fait par deux méthodes : en mesurant le volume d'oxygène dégagé par l'action de l'acide sulfurique ; en évaluant le chlore produit par l'acide chlorhydrique au moyen de l'acide sulfureux : ces deux méthodes seront décrites dans le troisième volume, au chapitre du *manganèse*.

Opération. — Ayant ainsi préparé une liqueur titrée d'acide arsénieux, on procède à l'examen du chlorure décolorant. On traite 10 grammes de ce chlorure par l'eau ; on étend la dissolution de manière que son volume soit exactement de 1 litre ; on introduit dans une burette graduée un certain volume de cette liqueur ; la graduation de la burette est telle que 100 divisions correspondent à 10 centimètres cubes.

On place dans un vase cylindrique à fond plat, en verre blanc, 10 centimètres cubes de la liqueur titrée d'acide arsénieux, et on colore le liquide par une goutte de sulfate d'indigo. On verse peu à peu dans la liqueur titrée la dissolution que contient la burette, en agitant presque constamment. Le chlore, mis en liberté par

l'acide chlorhydrique, agit un peu sur l'indigo ; mais son action se porte à peu près tout entière sur l'acide arsenieux, tant que celui-ci n'est pas complètement transformé en acide arsénique ; on doit avoir soin de mettre de temps en temps une goutte de sulfate d'indigo dans le liquide, à mesure qu'on voit la coloration bleue devenir trop faible. Au moment où la transformation de l'acide arsenieux est complète, il suffit d'une goutte de la dissolution du chlorure décolorant pour faire disparaître instantanément la couleur bleue. C'est ce point qu'il s'agit de saisir avec précision. On lit alors sur l'échelle de la burette le nombre n de divisions, qui représente le volume de la dissolution versée dans la liqueur titrée : on doit même, pour plus d'exactitude, retrancher de ce nombre la fraction de degré qui répond au volume de la dernière goutte, dont l'action ne s'est plus exercée sur l'acide arsenieux, mais bien sur la matière colorante : on pourrait même évaluer par une expérience directe la fraction du volume, n divisions, qui a été absorbée par le nombre des gouttes d'indigo employées pendant l'opération ; mais cette correction a très-peu d'importance, surtout quand on a soin de ne mettre dans la liqueur arsenieuse que la quantité d'indigo strictement nécessaire pour donner une couleur bleue sensible.

Les n divisions ont fourni le volume de chlore qui a servi à transformer en acide arsénique le poids d'acide arsenieux qui aurait exigé 10 centimètres cubes, ou 100 divisions de la pipette, d'une dissolution de chlore, contenant, pour 1 litre de liquide, 1 litre de chlore sec, mesuré à 0 degré et sous la pression de 0^m,76. Le titre commercial du chlorure décolorant proposé est donc $\frac{100}{n}$. On trouve dans les *Annales de chimie et de physique* (1835, t. LX, p. 228) des tables qui donnent les titres calculés pour les divers degrés n donnés par les expériences, et les explications les plus détaillées sur le procédé lui-même.

La détermination du titre commercial donne assez exactement le poids du chlore, qui est mis en liberté quand on traite les 10 grammes de chlorure décolorant par un acide. En effet, le titre $\frac{100}{n}$ signifie que le volume, $\frac{n}{100}$ litres, de la dissolution obtenue avec les 10 grammes de chlorure exerce sur 4^{gr},434 d'acide arsenieux la même action que produiraient 3^{gr},47 de chlore ; les

10 grammes employés pour faire la dissolution sont donc capables de donner, quand on les traite par un acide, $3^{\text{er}}, 17 \frac{100}{n}$ de chlore.

ACIDE CHLORIQUE. ClO^{s} .

L'acide chlorique contient :

Chlore.....	46,99
Oxygène.....	53,01
	<hr/>
	100,00

Cet acide n'a été obtenu jusqu'à présent qu'en dissolution dans l'eau ou en combinaison avec les bases. La dissolution étendue est stable, et possède des propriétés franchement acides; mais lorsqu'elle est un peu concentrée, elle se comporte comme oxydant très-énergique, et décolore assez rapidement les couleurs végétales. L'acide chlorique est décomposé par tous les hydracides et par tous les réactifs réductifs de la voie humide; ainsi l'acide chlorhydrique mis en contact avec l'acide chlorique produit immédiatement du chlore; les deux acides sont entièrement décomposés quand ils sont dans la proportion représentée par les formules 5ClIII ; ClO^{s} . L'action est extrêmement vive quand on met en contact les deux acides un peu concentrés; elle est plus lente, mais elle commence toujours immédiatement, quand les acides sont très-étendus.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide chlorique, soit assez lentement, et avec production d'acide hypochlorique, quand on verse progressivement l'acide sulfurique dans une dissolution étendue et froide d'acide chlorique, soit avec une détonation violente, et en produisant du chlore, quand on verse tout d'un coup une grande quantité d'acide concentré dans une dissolution chaude, et concentrée elle-même, d'acide chlorique.

CHLORATES. — Tous les chlorates sont solubles dans l'eau; le chlorate de potasse est bien plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise avec facilité par le refroidissement d'une dissolution faite à l'aide de la chaleur; il se rapporte, comme tous les chlorates neutres, à la formule $\text{ClO}^{\text{s}} + \text{RO}$.

Tous les chlorates sont décomposés par la chaleur; générale-

ment, les produits définitifs de la décomposition sont de l'oxygène et un chlorure. Le chlorate de potasse, chauffé progressivement, ne laisse dégager d'abord qu'une partie de son oxygène; il donne un mélange de chlorure de potassium et de perchlorate de potasse; ce dernier sel se décompose lui-même, à une température plus élevée, en chlorure de potassium et en oxygène; la décomposition partielle à une température modérée peut même servir à la préparation du perchlorate.

Les chlorates sont tous décomposés par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique concentré, et par un grand nombre de corps avides d'oxygène. Avec l'acide chlorhydrique on obtient du chlore et un chlorure; pour le poids de chlorate représenté par la formule $\text{ClO}^3 + \text{RO}$, il se produit 6 équivalents de chlore.

L'action de l'acide sulfurique est toujours très-vive, même quand on fait agir l'acide sur le chlorate en dissolution; il y a détonation violente lorsque, l'acide sulfurique et la dissolution de chlorate étant tous deux concentrés, on fait chauffer le mélange, ou même quand la liqueur s'échauffe beaucoup par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau. Les produits de l'action de l'acide sulfurique sont assez variables; l'acide étendu, employé en quantité insuffisante pour saturer toute la base, produit de l'acide hypochlorique, du perchlorate et du sulfate; quand l'acide sulfurique est en excès, on obtient du sulfate, de l'acide hypochlorique et de l'acide perchlorique; quand il y a détonation, la décomposition de l'acide chlorique paraît être à peu près complète, il se produit principalement du chlore et de l'oxygène.

Il faut éviter avec le plus grand soin les circonstances dans lesquelles il peut y avoir détonation, et ne jamais traiter que par l'acide sulfurique étendu une dissolution qui renferme, ou qui peut renfermer, un chlorate.

L'acide azotique déplace l'acide chlorique de ses combinaisons avec les bases, mais sans déterminer sa décomposition, à moins que la liqueur ne soit chauffée.

L'acide acétique ne décompose pas les chlorates, au moins quand il est étendu.

Le chlorate de potasse est employé pour la préparation de l'oxygène pur; il est produit dans un certain nombre d'opérations de la voie humide, quand on fait arriver du chlore dans une dissolution alcaline concentrée, et sert à oxyder divers corps, par

exemple, des oxydes et des sulfures. On l'utilise rarement comme oxydant par voie sèche, parce qu'il se décompose avec trop de facilité et qu'il produit des explosions.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les caractères distinctifs des chlorates sont les suivants :

1° Décomposition par la chaleur, avec dégagement d'oxygène et production de chlorures ;

2° Dégagement immédiat de chlore quand on traite par l'acide chlorhydrique ;

3° Production d'acide hypochlorique par l'action de l'acide sulfurique étendu ;

4° Solubilité de tous les chlorates.

DOSAGE DE L'ACIDE CHLORIQUE. — Il est bien rarement utile de doser l'acide chlorique, aussi nous bornerons-nous à considérer un seul cas particulier, l'analyse du chlorate de potasse contenant une certaine proportion de chlorure de potassium.

Le métal alcalin est dosé dans une opération spéciale, avec les précautions qui seront indiquées plus tard ; la détermination du chlore et de l'acide chlorique exige deux expériences : dans l'une on pèse le chlore à l'état de chlorure d'argent ; dans l'autre on évalue la quantité de chlore que laisse dégager le chlorate quand on le traite par l'acide chlorhydrique, et on calcule ensuite la proportion de l'acide chlorique.

Première expérience. — On dissout dans l'eau un poids déterminé de chlorate, de 5 à 10 grammes, suivant qu'il renferme plus ou moins de chlorure ; dans la dissolution très-étendue et chaude on verse de l'azotate d'argent tant qu'il paraît se former un précipité. Quand le chlorure d'argent est bien rassemblé, on le lave par décantation avec de l'eau bouillante, et en dernier lieu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique ; quand le lavage est terminé, on reçoit le chlorure d'argent sur un filtre, et on le pèse avec les précautions indiquées précédemment.

La présence du chlorate dans la liqueur ne force donc à modifier que très-légèrement le procédé ordinaire de dosage du chlore ; on doit éviter d'acidifier la liqueur par l'acide azotique, avant la précipitation du chlorure et pendant les premiers lavages par décantations, dans la crainte que cet acide ne décompose le chlorate ;

l'acide azotique enlèverait à l'acide chlorique au moins une partie de l'alcali, et l'acide chlorique libre pourrait éprouver une décomposition partielle. On est de plus obligé de multiplier les décantations, et de ne pas laisser refroidir les liqueurs, à cause de la faible solubilité du chlorate de potasse à la température ordinaire. Quand ces opérations sont faites avec les soins convenables, le poids du chlorure d'argent permet de calculer avec exactitude la proportion de chlore existant à l'état de chlorure dans le chlorate proposé.

Seconde expérience. — La détermination de l'acide chlorique est basée sur la décomposition que subit cet acide en présence de l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore dans la proportion de 6 équivalents de chlore pour 1 équivalent d'acide chlorique, ou de 2659,68 de chlore pour 943,28 d'acide chlorique : 1 gramme de chlore répond à 0^{es},354 d'acide chlorique. On évalue la proportion de chlore, dégagé sous l'action de l'acide chlorhydrique, en recevant le gaz dans une liqueur contenant de l'acide sulfureux, du chlorure de barium et de l'acide chlorhydrique. Le chlore fait passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique; cet acide se précipite à l'état de sulfate de baryte; le poids *p* du sulfate permet de calculer la quantité de chlore qui a produit la transformation de l'acide sulfureux: SO^2, BaO répond à 1 équivalent de chlore; 1457,52 de sulfate de baryte répondent à 443,28 de chlore, ou 1 de sulfate de baryte à 0,304 de chlore. Le poids d'acide chlorique contenu dans la quantité de chlorate sur laquelle on a opéré est, d'après cela :

$$p. 0,304.0,354 = 0,1076 p.$$

L'appareil qui sert pour cette expérience comprend :

Un ballon A, dans lequel on met 1 gramme du chlorate dissous dans l'eau : le bouchon est traversé par deux tubes ; l'un est le tube en S, par lequel on verse l'acide chlorhydrique ; l'autre est destiné à conduire le gaz dans la fiole qui contient l'acide sulfureux ;

Une grande fiole, d'au moins 2 litres de capacité, B, dans laquelle on met de l'eau, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de barium ;

Un appareil producteur d'acide carbonique ; ce gaz est conduit à la surface du liquide de la fiole B, et préserve la liqueur acide du contact de l'air ;

Un grand ballon C, rempli d'une dissolution d'acide sulfureux, à laquelle on ajoute un peu de chlorure de barium, dans le but de retenir l'acide sulfurique que cette dissolution peut contenir : un tube recourbé permet de conduire le gaz sulfureux jusque dans le liquide acide de la fiole B.

L'appareil étant monté, on chauffe la dissolution d'acide sulfureux, et on met en activité le dégagement d'acide carbonique ; on vérifie que l'acide sulfureux ne produit aucun précipité dans la liqueur acide de la fiole B. Quand cette liqueur est saturée d'acide sulfureux, on verse progressivement de l'acide chlorhydrique dans la dissolution de chlorate de potasse, en cherchant à régler le dégagement de chlore de telle manière que le gaz arrive presque bulle à bulle dans l'acide sulfureux. On continue toujours à chauffer le ballon qui contient l'acide sulfureux, et à faire marcher l'appareil à acide carbonique.

Quand la décomposition du chlorate paraît complète, on chauffe le ballon A de manière à vaporiser une certaine quantité d'eau et d'acide chlorhydrique, afin de chasser du ballon et de faire passer dans la fiole la totalité du chlore produit. On éloigne alors le ballon A et le ballon C, et on chauffe la fiole B, en continuant à y faire arriver de l'acide carbonique jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit expulsé : il ne reste plus qu'à laver le sulfate de baryte, à le sécher, à le calciner et à le peser.

ACIDE PERCHLORIQUE. Cl₂O₇.

L'acide perchlorique contient :

Chlore.....	38,77
Oxygène.....	61,23
	<hr/>
	100,00

Il est beaucoup plus stable que l'acide chlorique ; on peut l'obtenir isolé ; il ne se décompose en chlore et en oxygène qu'à une température un peu élevée : en dissolution dans l'eau, il peut produire un dégagement abondant d'hydrogène avec plusieurs métaux, et il agit comme oxydant un peu moins énergique que l'acide azotique.

L'acide perchlorique est décomposé rapidement par l'acide chlorhydrique étendu : l'action est très-vive quand on fait agir

l'un sur l'autre les deux acides concentrés : les produits de la réaction sont de l'eau et du chlore libre ; les quantités des acides que représentent les formules C/O^7 , C/H se détruisent complètement, et donnent 8 équivalents de chlore. L'acide sulfurique, l'acide azotique et tous les autres acides oxygénés non réductifs, et même un certain nombre d'acides organiques, ne décomposent pas l'acide perchlorique.

PERCHLORATES, $\text{C/O}^7 + \text{RO}$.—Tous les perchlorates sont solubles dans l'eau ; un des moins solubles est celui de potasse, qui se dissout assez bien dans l'eau bouillante, mais très-peu dans l'eau froide. Les perchlorates des bases énergiques résistent assez bien à l'action de la chaleur, au moins jusqu'au rouge sombre, et ne sont décomposés qu'à une température assez élevée : les produits de leur décomposition sont généralement de l'oxygène et des chlorures. Le perchlorate de potasse pourrait être employé par voie sèche comme oxydant très-énergique ; on en fait rarement usage, d'abord parce qu'il est difficile à préparer, ensuite parce qu'il est décomposé avec explosion par la plupart des corps oxydables ; son action est moins facile à régler que celle de l'azotate de potasse.

L'acide chlorhydrique décompose tous les perchlorates avec dégagement de chlore ; son action est assez rapide, même quand on opère à la température ordinaire et dans des dissolutions très-étendues. L'acide sulfurique déplace l'acide perchlorique sans déterminer sa décomposition, et c'est là le caractère qui permet de distinguer nettement les chlorates des perchlorates : l'acide azotique, l'acide acétique ne décomposent pas non plus l'acide des perchlorates ; ils lui enlèvent probablement une partie des bases ; mais il est impossible de mettre en évidence cette décomposition partielle. Les acides réductifs comme l'acide sulfureux, un certain nombre d'agents réductifs enlèvent à l'acide perchlorique tout ou partie de son oxygène ; leur action est un peu moins énergique que celle exercée par les mêmes corps sur les chlorates.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.— Les perchlorates ont pour caractères distinctifs :

1° Leur décomposition par la chaleur, avec dégagement d'oxygène et production de chlorures ;

2° Leur solubilité dans l'eau bouillante ;

3° Le dégagement de chlore qu'ils produisent quand on les traite par l'acide chlorhydrique ;

4° L'absence de toute vapeur jaune verdâtre, d'acide hypochlorique, quand on ajoute à leur dissolution de l'acide sulfurique étendu ; on n'obtiendrait pas non plus de vapeurs verdâtres par l'acide sulfurique concentré, mais il est prudent de n'employer cet acide qu'après l'avoir étendu d'eau, dans la crainte que les perchlorates ne soient mélangés de chlorates, qui détonent avec violence au contact de l'acide sulfurique concentré.

DOSAGE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE. — Nous citerons, comme exemple de la détermination de l'acide perchlorique, l'analyse du perchlorate de potasse, préparé par calcination modérée du chlorate, et purifié par des cristallisations successives : nous supposerons que le sel renferme encore une certaine quantité de chlorure et de chlorate, et nous ne nous occuperons que de l'évaluation du chlore, de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique. Plusieurs expériences sont nécessaires pour arriver au résultat désiré : dans la première, on détermine le chlore qui existe à l'état de chlorure, en le précipitant par l'azotate d'argent ; dans la seconde, on décompose par la chaleur le chlorate et le perchlorate, on recueille l'oxygène dégagé, et on dose le chlore dans le chlorure alcalin, produit fixe de la décomposition. Ces deux expériences permettent de calculer le chlore et l'oxygène qui sont combinés et forment les deux acides chlorique et perchlorique. Il est prudent de contrôler l'exactitude des résultats en faisant une troisième expérience ; on traite le mélange des sels par l'acide chlorhydrique et on évalue la proportion de chlore qui se dégage : cette troisième expérience dispense même de recueillir l'oxygène dans la seconde ; mais alors les trois séries d'opérations sont indispensables pour l'analyse, la dernière ne sert plus seulement de vérification.

Première expérience. — On dose le chlore du chlorure alcalin avec les précautions que nous avons indiquées tout à l'heure ; on précipite le chlore par l'azotate d'argent dans la dissolution des sels, sans l'acidifier par l'acide azotique ; on lave le chlorure d'argent à plusieurs reprises, par décantation, avec de l'eau bouillante : on achève le lavage avec de l'eau acidulée, et on pèse le

chlorure d'argent ; soit a la proportion de chlore contenue dans la matière proposée à l'état de chlorure de potassium.

Seconde expérience. — On opère la décomposition par la chaleur sur 3 grammes, ou tout au plus sur 5 grammes du perchlorate ; on place le sel dans une cornue de verre dont le col est réuni avec un tube recourbé plongeant, sur la cuve à mercure, sous une éprouvette pleine de mercure. Avant de commencer l'expérience, on note la température et la pression barométrique ; on chauffe peu à peu jusqu'à décomposition complète du perchlorate : l'éprouvette employée doit être assez grande pour contenir tout l'oxygène dégagé.

Quand on pense avoir produit certainement la décomposition totale des sels formés par les composés oxygénés du chlore, on laisse la cornue revenir à la température ambiante, on note de nouveau les degrés du baromètre et du thermomètre ; on lit sur l'échelle de l'éprouvette le volume occupé par les gaz, et on mesure la hauteur du mercure au-dessus du niveau de la cuve. En prenant pour l'oxygène dégagé le volume de gaz qui a passé dans l'éprouvette, et en faisant les corrections rendues nécessaires par les variations de la température et de la pression, on peut calculer assez approximativement le volume d'oxygène, à 0 degré et sous la pression de 0^m,76, que la calcination a produit.

On évite ces calculs en se dispensant de recueillir l'oxygène, et en utilisant seulement la décomposition du perchlorate pour transformer les deux sels oxygénés en chlorures : dans ce cas, on peut faire la calcination dans un ballon, mais il est essentiel de ne pas opérer dans un creuset ou dans une capsule de porcelaine, parce que dans ces vases il est moins facile d'éviter les projections, ainsi que les pertes par volatilisation et par entraînement du chlorure de potassium. En tout cas, le chlorure de potassium étant notablement volatil au-dessus du rouge sombre, il est important de chauffer le perchlorate seulement à la température nécessaire pour sa décomposition complète. Le produit fixe de la calcination est dissous dans l'eau ; la dissolution est acidulée par l'acide azotique et traitée par l'azotate d'argent ; on pèse le chlorure d'argent avec les précautions ordinaires. Soit A le poids du chlore donné par cette pesée ; $A-a$ est la proportion de chlore qui entre dans le mélange des trois sels à l'état de chlorate et de perchlorate.

Troisième expérience. — On traite 1 gramme du perchlorate par l'acide chlorhydrique, on reçoit le chlore dans une fiole contenant de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de barium, en opérant comme il a été dit au sujet de l'analyse du chlorate. On pèse le sulfate de baryte; son poids p , multiplié par 0,304, donne le poids du chlore produit par l'action de l'acide chlorhydrique.

D'après ces résultats on calcule la proportion du chlore des deux sels oxygénés. Soit x , y les poids de chlore qui entrent dans le mélange proposé à l'état d'acide chlorique et d'acide perchlorique : ces deux acides produisent, avec l'acide chlorhydrique, l'un six fois, l'autre huit fois autant de chlore qu'ils en contiennent eux-mêmes, on peut écrire :

$$6x + 8y = 0,304.p.$$

On a d'autre part :

$$x + y = A - a;$$

on tire de ces équations :

$$x = 4(A - a) - 0,152.p; \quad y = 0,152.p - 3(A - a).$$

Les proportions des deux acides oxygénés du chlore sont :

Pour l'acide chlorique.....	2,128. x .
Pour l'acide perchlorique.....	2,578. y .

CHAPITRE XII

BROME. Br = 99,62.

Le brome a la plus grande analogie avec le chlore ; il a, comme lui, très-peu d'affinité pour l'oxygène, pour l'azote et pour le carbone ; il se combine directement avec l'hydrogène, avec la plupart des métalloïdes, et avec presque tous les métaux. On ne connaît encore qu'une seule combinaison du brome avec l'oxygène, l'acide bromique, dont la composition et les propriétés correspondent à celles de l'acide chlorique. Le bromure d'azote prend naissance dans les mêmes circonstances que le chlorure, et détone avec presque autant de violence sous les influences les plus faibles. Les bromures de carbone ont été très-peu étudiés ; ils ne se forment point par l'action directe du brome sur le carbone.

L'acide bromhydrique a les mêmes propriétés que l'acide chlorhydrique, mais il n'est jamais employé dans les opérations analytiques, parce que le prix du brome est beaucoup trop élevé. Les bromures de soufre, de sélénium, etc., sont volatiles et décomposables par l'eau comme les chlorures correspondants ; la plupart des bromures métalliques non volatils sont solubles dans l'eau, et leurs dissolutions se comportent comme de véritables sels.

Le brome existe en petite quantité dans quelques plantes marines ; dans quelques minerais métalliques ; dans les eaux de la mer et dans plusieurs sources minérales.

Chalumeau. — Les substances minérales contenant du brome présentent au chalumeau des caractères analogues à ceux des matières qui renferment du chlore : il serait bien difficile de distinguer par ce moyen de petites quantités des deux métalloïdes. Quand on fait fondre, au bout du fil de platine, une perle de sel de phosphore et d'oxyde de cuivre, préparée d'avance, pulvérisée et mélangée avec un bromure, la flamme prend une coloration d'un bleu verdâtre très-prononcé ; la teinte est notablement plus verte

que celle donnée par les chlorures, mais la différence est difficile à distinguer nettement.

Le brome n'est employé que pour l'analyse des fontes et des aciers ; l'acide bromhydrique n'a aucun usage ; nous n'aurons à considérer ici que les bromures et les bromates, et à exposer les procédés de dosage du brome dans les bromures, et de l'acide bromique dans les bromates.

§ 1. — Bromures métalliques.

Nous nous occuperons seulement des bromures qui peuvent se présenter dans les opérations de la voie humide, c'est-à-dire des bromures indécomposables par l'eau.

Les bromures alcalins et un grand nombre de bromures métalliques sont solubles dans l'eau ; leur solubilité est, en général, un peu moindre que celle des chlorures correspondants ; les bromures d'argent et de plomb, les protobromures de mercure et de palladium sont insolubles.

Bromures
insolubles.

Le bromure d'argent ressemble beaucoup au chlorure ; il s'altère promptement à la lumière, il devient gris de plus en plus foncé, et enfin noir, mais à aucun moment il ne présente la couleur violacée du chlorure. Il suffit même d'une petite quantité de bromure d'argent pour empêcher le chlorure de prendre la coloration rose et violacée ; le mélange des deux composés prend à la lumière les teintes propres au bromure. Le bromure d'argent est insoluble dans l'acide azotique étendu ; quand il n'est pas altéré par la lumière, il se dissout rapidement dans l'ammoniaque, l'acide azotique étendu le précipite de cette dissolution : il se dissout également dans les bromures alcalins, dans les hyposulfites. Il est décomposé par le chlore, par voie humide comme par voie sèche ; quand le chlore est en proportion seulement suffisante pour former du chlorure d'argent, le brome est mis en liberté ; quand, au contraire, le chlore est en excès, il se forme du chlorure de brome.

Le bromure de plomb est blanc, grenu, presque complètement insoluble dans l'eau, tout à fait insoluble dans l'alcool ; il se dissout en partie dans l'acide azotique étendu, il est partiellement décomposé par l'acide azotique concentré, à l'aide de la chaleur ;

il y a dans ce cas un peu de brome mis en liberté ; l'acide sulfurique décompose assez difficilement le bromure de plomb, il faut chauffer longtemps pour obtenir la transformation complète du bromure en sulfate ; il se dégage de l'acide bromhydrique, du brome, et de l'acide sulfureux. Le bromure de plomb est soluble dans les dissolutions concentrées de bromures alcalins, sa solubilité est plus grande à chaud qu'à froid.

Le protobromure de mercure est blanc, nettement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique qui le transforme en bromure : il est décomposé par l'acide sulfurique concentré ; il change lentement de couleur à la lumière, et devient gris.

Le protobromure de palladium est d'un rouge extrêmement foncé, il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide azotique étendu, dans les chlorures et dans les bromures alcalins. Les trois derniers bromures, de plomb, de mercure et de palladium, sont décomposés avec la plus grande facilité par le chlore, par voie humide et par voie sèche.

Les bromures en dissolution sont tous rapidement décomposés par le chlore, qui les transforme en chlorures, en mettant le brome en liberté, ou en produisant du chlorure de brome, suivant l'excès de chlore employé. Ils sont tous décomposés par l'acide azotique, à l'aide de la chaleur ; le mélange des deux acides azotique et bromhydrique constitue une *eau régale*, qui est un oxydant aussi énergique que celle produite par l'acide chlorhydrique. Les vapeurs de brome qui se produisent dans cette réaction sont faciles à reconnaître quand on opère sur une quantité un peu grande de bromure ; mais elles ne se produisent pas à froid ; elles apparaissent seulement quand on fait chauffer la liqueur. L'acide sulfurique concentré décompose tous les bromures ; il se forme des sulfates, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide bromhydrique et des vapeurs de brome.

Quand on fait chauffer doucement un bromure avec de l'acide azotique en présence de l'amidon, cette substance est brunie par le brome mis en liberté ; le même effet est produit quand on remplace l'acide azotique par le chlore ; mais la couleur brune disparaît quand le chlore est en excès même très-faible.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les bromures insolubles sont décomposés complètement par fusion avec les carbonates alcalins ; en

Bromures
solubles.

traitant par l'eau la matière fondue, on dissout la totalité du brome ; nous pouvons par conséquent exposer les caractères auxquels on reconnaît la présence du brome dans une matière saline en considérant seulement les bromures en dissolution.

Quand on est assuré de l'absence du chlore, on reconnaît les bromures : au précipité blanc que produit l'azotate d'argent dans une dissolution très-légèrement acidulée par l'acide azotique ; à la solubilité du précipité dans l'ammoniaque ; à son changement de couleur à la lumière.

Dans les dissolutions qui contiennent des chlorures, la présence du brome est indiquée par le caractère suivant : la dissolution est placée dans un tube de verre fermé par un bouchon ; on y verse ensuite une certaine quantité d'éther, et peu à peu de l'eau de chlore ; on agite, en retournant le tube, chaque fois qu'un peu d'eau de chlore a été ajoutée, et on observe si l'éther, qui vient se rassembler à la surface de la liqueur aqueuse, se colore en brun ; cette coloration est due au brome, mis en liberté par le chlore, et dissous par l'éther. On doit ajouter l'eau de chlore très-progressivement, afin d'éviter tout excès de ce réactif, qui formerait du chlorure de brome, soluble également dans l'éther, mais beaucoup moins coloré que le brome libre. Ce caractère est extrêmement sensible et permet de reconnaître de simples traces de brome.

Il faut éviter d'appliquer cette réaction à des dissolutions contenant des alcalis libres ou des carbonates alcalins, parce que le chlore doit saturer les alcalis en excès avant d'agir sur les bromures ; on est obligé d'employer un volume considérable d'eau de chlore, et il est difficile de savoir quand ce réactif est en quantité suffisante.

L'acide azotique peut, jusqu'à un certain point, remplacer l'eau de chlore, puisqu'il met aussi du brome en liberté ; lorsqu'on se sert d'acide azotique, il faut avoir soin de chauffer préalablement la dissolution et d'ajouter peu à peu l'acide jusqu'au moment où la liqueur devient franchement acide ; si à ce moment l'éther n'a pas pris de coloration brune, on est en droit de conclure que la dissolution ne contient pas de bromures.

Les bromures insolubles étant décomposés rapidement par le chlore, on peut leur appliquer directement le caractère que nous

venons d'exposer ; la matière insoluble, parfaitement porphyrisée, est mise en suspension dans une petite quantité d'eau, et introduite dans le tube avec de l'éther ; on ajoute peu à peu de l'eau de chlore et on agite quelques instants ; si la matière contient du brome, l'éther ne tarde pas à se colorer en brun. L'acide azotique ne peut pas dans ce cas remplacer le chlore, parce qu'il ne décompose que très-difficilement le bromure d'argent et même le bromure de plomb.

On peut enfin reconnaître la présence du brome dans une liqueur neutre en la traitant par une dissolution de protochlorure de palladium ; ce réactif produit une coloration rouge très-sensible, ou un précipité d'un rouge foncé, suivant que la liqueur contient des traces ou une proportion appréciable de bromure.

DOSAGE DU BROME. — Considérons le dosage du brome dans les cas qui se présentent le plus ordinairement dans les analyses des minerais, des eaux minérales, des produits naturels, et dans les recherches scientifiques sur la composition des bromures. Toutes les fois que la matière proposée est insoluble, on la fond avec 4 parties de carbonate de soude ; on traite par l'eau, et on cherche le brome dans la liqueur. Il n'est donc utile d'examiner que deux cas distincts : 1° une dissolution contenant des bromures et ne renfermant pas de chlorures ; 2° une dissolution contenant à la fois des bromures et des chlorures.

Premier cas. — Le dosage du brome se fait à très-peu près comme celui du chlore ; il y a cependant une différence à observer : on ne doit pas rendre la liqueur acide avant d'y verser l'azotate d'argent, dans la crainte de perdre un peu de brome par l'action de l'acide azotique sur l'acide bromhydrique ; si la liqueur contient un carbonate alcalin, il faut neutraliser à peu près complètement l'alcali du carbonate, en s'attachant principalement à ne pas rendre la liqueur acide. L'azotate d'argent précipite la totalité du brome, et le bromure d'argent peut être mélangé d'un peu de carbonate ; la présence de ce dernier sel n'a aucune importance ; on doit aciduler la liqueur par l'acide azotique dès que le bromure d'argent est bien rassemblé.

Le lavage du précipité, sa dessiccation, et sa pesée, sont faits avec les mêmes précautions que s'il s'agissait de chlorure d'argent. Le bromure contient 42,53 pour 100 de brome.

Second cas. — Supposons maintenant une dissolution contenant des chlorures et des bromures ; la détermination du chlore et du brome peut être faite de la manière suivante.

Dans la liqueur très-étendue, on verse de l'azotate d'argent, ce qui précipite le chlore et le brome à l'état de chlorure et de bromure d'argent ; les deux composés sont lavés par décantation avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, recueillis sur un filtre, séchés et pesés : soit P leur poids.

Ils sont ensuite placés dans une nacelle en porcelaine, pesée ou tarée d'avance, et chauffés progressivement jusqu'au rouge sombre dans un courant de chlore sec ; le bromure est facilement décomposé, et transformé rapidement en chlorure. On pèse la nacelle avec le chlorure, et, en retranchant la tare de la nacelle, on a le poids C de chlorure d'argent, qui contient le métal des deux composés, dont le poids est P.

Ces deux pesées permettent de calculer les proportions x , y du brome et du chlore ; on peut en effet poser les deux équations :

$$x \left(1 + \frac{Ag}{Br} \right) + y \left(1 + \frac{Ag}{Cl} \right) = P;$$

$$x \frac{Ag}{Br} + y \frac{Ag}{Cl} = C \cdot \frac{Ag}{Ag + Cl};$$

d'où l'on tire :

$$y = \frac{Cl}{Br - Cl} \left(C \frac{Ag + Br}{Ag + Cl} - P \right) = 0,796 (1,31 C - P);$$

$$x = (P - C) \frac{Br}{Br - Cl} = (P - C) 1,796.$$

On pourrait décomposer le bromure d'argent par le chlore en opérant par voie humide, c'est-à-dire : mettre en suspension dans l'eau le mélange de chlorure et de bromure d'argent, après l'avoir pesé ; faire arriver un courant de chlore dans la liqueur, agiter fréquemment, et enfin chauffer doucement, de manière à volatiliser le chlorure de brome. On se dispenserait ainsi de monter un appareil, et on serait tout aussi certain de la transformation complète du bromure en chlorure.

On doit cependant préférer la voie sèche comme donnant des pesées plus exactes ; en voici la raison : quand on fait agir le chlore sur le mélange, chlorure et bromure d'argent, mis en suspension dans l'eau, on est obligé de recevoir le chlorure d'argent sur un filtre pesé, de sécher et de peser de nouveau ; le poids obtenu est entaché des erreurs que l'on peut commettre dans les deux pesées du filtre, en raison de l'hygrométrie du papier. Quand, au contraire, on fait agir le chlore sec sur le mélange, placé dans une nacelle tarée d'avance, les deux pesées peuvent être faites dans la nacelle, la différence P—C est certainement très-exacte. Nous ferons, d'ailleurs, observer que la filtration, et les précautions qu'on doit prendre pour dessécher deux fois le filtre, exigent bien plus de temps qu'il n'en faut pour monter l'appareil dans lequel on fait agir le chlore par voie sèche.

Observations. — La méthode que nous venons d'exposer donne des résultats suffisamment exacts quand le brome est en proportion un peu forte ; il n'en est pas ainsi lorsque le brome se trouve en très-petite quantité en présence de beaucoup de chlore. Dans ce cas, en effet, les deux poids P, C sont très-forts, tandis que la différence P—C est très-petite ; les plus faibles erreurs dans les pesées prennent une grande importance quand on les compare à la proportion de brome qu'il s'agit d'évaluer.

On parvient à diminuer la disproportion entre les deux sels, bromure et chlorure d'argent, en traitant la dissolution proposée par une quantité d'azotate d'argent insuffisante pour précipiter la totalité du chlore ; on cherche à faire passer à l'état de chlorure d'argent seulement le cinquième ou le quart du chlore contenu dans la dissolution. Le précipité contient certainement tout le brome, et on le traite comme il a été dit précédemment pour calculer la proportion du brome. Dans une seconde expérience, on précipite tout le chlore par l'azotate d'argent et on pèse la somme des deux composés, chlorure et bromure d'argent ; on retranche du poids obtenu celui du bromure, calculé d'après les résultats de la première expérience, et on a par différence le poids du chlorure d'argent, qui sert à la détermination du chlore.

§ 2. — Acide bromique. BrO^3 .

L'acide bromique contient :

Brome.....	66,65
Oxygène.....	33,35
	<hr/>
	100,00

Il est très-peu stable quand il n'est pas combiné avec les bases ; il est décomposé par tous les corps avides d'oxygène, par tous les hydracides, par un grand nombre de matières organiques. L'acide bromique forme avec les bases fortes non réductives des sels bien définis, qui se rapportent à la formule $\text{BrO}^3 + \text{RO}$.

Les bromates sont tous décomposés par la chaleur qui les transforme presque tous en bromures, avec dégagement d'oxygène ; mélangés avec du charbon, du soufre, etc., ils détonent par la chaleur et même par le choc. Ils sont moins solubles dans l'eau que les chlorates correspondants ; le bromate de potasse est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout assez bien dans l'eau bouillante ; il en est de même des bromates de baryte et de strontiane.

Le bromate d'argent est à peu près insoluble dans l'eau, à chaud comme à froid ; il est un peu soluble dans l'acide azotique étendu ; il est décomposé lentement par l'acide azotique concentré.

Le bromate d'oxydure de mercure est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout assez facilement dans l'acide azotique étendu.

Le bromate de plomb est seulement peu soluble dans l'eau : il se dissout mieux dans l'acide azotique étendu.

Les bromates insolubles ou peu solubles sont décomposés quand on les chauffe à l'ébullition dans les dissolutions des carbonates alcalins ; le carbonate de soude agit mieux que celui de potasse.

Les bromates en dissolution sont décomposés par l'acide sulfurique étendu ; lorsqu'on opère à froid, l'acide bromique paraît être seulement séparé des bases, et reste dissous dans la liqueur acide ; mais si on fait chauffer, ou bien si on emploie l'acide sulfurique un peu concentré, l'acide bromique est décomposé en

brome et en oxygène; avec l'acide sulfurique très-concentré, il peut y avoir détonation comme pour les chlorates.

L'acide azotique et plusieurs autres oxacides déplacent l'acide bromique sans le décomposer, au moins quand on opère à froid et dans des liqueurs étendues; quand on fait chauffer les dissolutions de bromates avant d'y verser les acides, il y a toujours décomposition totale ou partielle de l'acide bromique.

L'acide bromhydrique décompose immédiatement tous les bromates; la réaction met en liberté le brome de l'acide bromique et cinq fois autant de brome de l'hydracide; pour la quantité de bromate représentée par la formule $\text{BrO}^5 + \text{RO}$, on obtient 6Br .

L'acide chlorhydrique décompose également tous les bromates, en produisant du chlore et du chlorure de brome; la réaction a lieu entre les proportions 6HCl et BrO^5 , RO ; elle donne ClR et $\text{Br} + 5\text{Cl}$; ces deux métalloïdes sont en partie combinés.

L'hydrogène sulfuré agit avec beaucoup d'énergie sur les bromates en dissolution; les produits sont variables selon la nature des bases combinées avec l'acide bromique. Avec les bromates alcalins, l'hydrogène sulfuré réduit l'alcali et l'acide bromique, et ramène le bromate à l'état de bromure, il se dépose du soufre; la réaction a lieu entre 6HIS et BrO^5 , RO ; les bromates des métaux qui forment des sulfures insolubles dans les acides étendus sont décomposés d'une manière différente par l'hydrogène sulfuré, on obtient de l'acide bromhydrique, du soufre et des sulfures.

Les bromates métalliques insolubles sont décomposés bien plus lentement par l'hydrogène sulfuré; ainsi, le bromate de plomb noircit au contact de ce gaz, mais sa décomposition n'est que difficilement complète; il faut, pour l'obtenir: mettre le bromate en suspension dans l'eau, après l'avoir amené à l'état de poudre impalpable; faire arriver un excès d'hydrogène sulfuré; agiter vivement et à plusieurs reprises, et laisser le réactif agir pendant plusieurs heures.

DOSAGE DE L'ACIDE BROMIQUE. — On a bien rarement à doser l'acide bromique, aussi passerons-nous un peu rapidement sur ce sujet; nous indiquerons seulement de quelle manière il faut procéder dans deux cas spéciaux: 1° une dissolution d'un bromate; 2° une dissolution contenant ou pouvant contenir des bromates et des bromures.

Premier cas. On peut obtenir le dosage à peu près exact de l'acide bromique en le précipitant à l'état de bromate d'argent, mais il faut pour cela que la dissolution proposée ne contienne que le bromate, ou tout au moins il faut que cette dissolution soit parfaitement neutre, et qu'elle ne renferme aucun autre corps précipitable par l'azotate d'argent. Dans ces conditions, on verse l'azotate dans la dissolution un peu étendue, on rassemble le précipité en chauffant à 50 ou 60 degrés ; on le lave par décantation ; on le fait passer sur un filtre pesé d'avance, on sèche à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du filtre donne le poids du bromate d'argent, qui contient 50,85 pour 100 d'acide bromique.

Quand la dissolution proposée ne remplit pas les conditions précédentes, il est impossible de faire le dosage à l'état de bromate d'argent ; il faut ajouter à la liqueur, si elle n'en contient pas déjà, un petit excès de carbonate de soude, évaporer à sec, décomposer le bromate par la chaleur, et enfin doser le brome qui est contenu à l'état de bromure dans la matière calcinée. La décomposition du bromate exige une température supérieure au rouge sombre ; il faut chercher à obtenir la transformation complète, tout en chauffant le moins possible, parce que les bromures alcalins sont notablement volatils au rouge. Le dosage du brome dans la matière calcinée se fait par la méthode précédemment indiquée ; on traite par l'eau ; on neutralise à peu près exactement la liqueur par l'acide azotique ; on précipite par l'azotate d'argent ; on lave le bromure par décantations, d'abord avec de l'eau chaude, ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, et enfin on pèse le bromure d'argent.

Second cas. La détermination du brome existant à l'état de bromure et à l'état de bromate, dans une dissolution qui contient les deux sels, exige deux expériences : l'une pour doser le brome total, l'autre pour évaluer la proportion de l'acide bromique.

Première expérience. — On ajoute un peu de carbonate de soude à la dissolution, on évapore à sec et on calcine le résidu, de manière à décomposer le bromate, et à le ramener entièrement à l'état de bromure ; on dose le brome en le pesant à l'état de bromure d'argent ; soit A la proportion du brome.

Seconde expérience. — On traite un volume déterminé de la dissolution par l'acide chlorhydrique, on fait rendre le chlore et le brome, qui se dégagent, dans une liqueur chlorhydrique ren-

fermant du chlorure de baryum et de l'acide sulfureux ; ce dernier acide est transformé en acide sulfurique, qui se précipite à l'état de sulfate de baryte ; on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, séché et calciné ; son poids p permet de calculer la proportion de l'acide bromique : 8744,52 de sulfate de baryte répondent à 999,62 de brome à l'état d'acide bromique, ou à 1499,62 de cet acide.

La proportion de brome contenue à l'état d'acide bromique dans la dissolution proposée est donc 0,114 p , et celle de l'acide bromique lui-même, 0,171 p .

En comparant les résultats des deux expériences, on conclut que la dissolution doit contenir A—0,114 p de brome à l'état de bromure.

CHAPITRE XIII

IODE. $\text{Io} = 1585,992$.

L'iode présente beaucoup d'analogie avec le chlore et avec le brome, pour l'ensemble de ses affinités, et pour les caractères de ses composés : il en diffère cependant un peu sous le rapport de l'énergie de ses affinités ; il se combine plus facilement avec l'oxygène ; ses composés oxygénés sont plus stables que ceux du chlore et du brome : il se combine au contraire plus difficilement avec l'hydrogène et avec la plupart des métalloïdes et des métaux ; tous les iodures sont décomposés avec facilité par le chlore et par le brome.

L'iodure d'azote est aussi instable que le chlorure et le bromure ; comme eux il détone avec violence par la chaleur et par le choc.

L'iode forme avec l'amidon un composé remarquable, dont la couleur varie depuis le rose un peu violacé jusqu'au bleu très-foncé, suivant les proportions d'iode et d'amidon mises en présence. L'iodure d'amidon chauffé progressivement perd peu à peu sa couleur bleue ; il la reprend en partie par le refroidissement, mais seulement dans le cas où l'action de la chaleur n'a pas été trop prolongée. On admet que la couleur bleue disparaît par suite de la mise en liberté, -et de la volatilisation de l'iode ; aussi la couleur ne reparaît-elle pas dans tous les cas par refroidissement ; elle reparaît quand une partie de l'iode peut revenir en contact avec l'amidon et se combiner de nouveau avec lui ; l'amidon ne redevient pas bleu quand on a chauffé assez fort et assez longtemps pour chasser les vapeurs d'iode du vase dans lequel on opère.

L'iodure d'amidon est insoluble dans l'eau, inaltérable par la plupart des acides étendus, au moins à froid : par exemple par l'acide azotique, par l'acide sulfureux, par l'acide chlorhydrique ; il n'est pas décoloré par l'hydrogène sulfuré ; il est, au contraire,

très-rapidement décomposé par le chlore et par le brome, qui enlèvent l'iode à l'amidon.

Chahumeau. — Les combinaisons de l'iode présentent au chalumeau à peu près le même caractère que celles du chlore et du brome ; elles donnent une coloration verte très-belle à la flamme quand on chauffe au bout du fil de platine une perle, faite d'avance avec le sel de phosphore et l'oxyde de cuivre, pulvérisée et mélangée avec la matière contenant l'iode. La teinte verte diffère notablement de la couleur bleue, plus ou moins verdâtre, que donnent les chlorures et les bromures ; mais la différence est difficile à saisir quand l'iode est en quantité très-petite.

L'iode existe dans la nature à l'état d'iodures, dans les eaux de la mer, dans un certain nombre de sources minérales, dans plusieurs plantes marines et terrestres ; on le trouve aussi à l'état d'iodure d'argent, minéral exploité dans quelques localités.

§ 1. — Combinaisons de l'iode avec l'hydrogène. — Iodures métalliques.

L'iode se combine avec l'hydrogène dans deux proportions ; il forme l'acide iodhydrique et le biiodure d'hydrogène, I^{H} , I^{2H} . La première combinaison est un acide assez énergique, analogue à l'acide chlorhydrique ; la seconde est assez instable, et ne se rencontre jamais dans les opérations analytiques ; nous nous occuperons seulement de l'hydracide.

L'acide iodhydrique forme avec l'eau un hydrate, liquide incolore bouillant à 128 degrés, et de densité 1.70 : l'hydrate ne fume pas à l'air ; il peut absorber un volume considérable d'acide gazeux, et répand ensuite, à l'air humide, des fumées abondantes. L'acide fumant, longtemps exposé à l'air dans un flacon ouvert, laisse se dégager peu à peu tout l'acide gazeux tenu en dissolution ; l'hydrate lui-même est ensuite lentement décomposé par l'oxygène de l'air, il se produit du biiodure d'hydrogène, qui colore la liqueur en rouge ; la décomposition de l'hydracide hydraté est complète au bout d'un temps très-long, et tout l'iode se dépose.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide iodhydrique, et met l'iode en liberté, la décomposition est complète si l'acide sulfurique est en excès ; elle est très-rapide à la température de l'é-

bullition. L'acide azotique agit avec bien plus de facilité que l'acide sulfurique; il détermine la décomposition complète de l'acide iodhydrique, même quand l'expérience est faite à froid, dans une dissolution très-étendue, et en n'employant qu'une très-petite quantité d'acide azotique.

Tous les acides oxydants, plusieurs peroxydes ou perchlorures, déterminent également la décomposition de l'hydracide, en brûlant son hydrogène et mettant l'iode en liberté.

Le chlore et le brome enlèvent rapidement l'hydrogène à l'iode, en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique, de l'iode libre ou du chlorure d'iode, ou du bromure d'iode; leur action est encore plus énergique que celle de l'acide azotique.

IODURES MÉTALLIQUES. — La plupart des iodures métalliques sont indécomposables par la chaleur, quand on les calcine à l'abri du contact de l'air; plusieurs se volatilisent en totalité ou en partie à une température un peu élevée. Au contact de l'air, presque tous les iodures sont décomposés par la chaleur; les iodures alcalins, ceux de plomb et de bismuth sont à peu près les seuls qui résistent bien à l'action de l'oxygène atmosphérique, à une température élevée.

Les iodures alcalins et un petit nombre d'iodures métalliques sont solubles dans l'eau, leurs dissolutions ne peuvent être évaporées à sec sans perte notable; une portion appréciable des iodures est entraînée par les vapeurs d'eau: de plus, presque tous les iodures, à l'exception de ceux de potassium et de sodium, sont partiellement décomposés par la dessiccation.

Iodures insolubles ou peu solubles. — Les iodures d'argent, de mercure, de plomb, les protoiodures de cuivre et de palladium, sont tout à fait insolubles ou très-peu solubles dans l'eau.

L'iodure d'argent est d'un blanc jaunâtre; il est aussi nettement insoluble dans l'eau que le chlorure et le bromure; il n'est pas sensiblement soluble dans l'acide azotique étendu, et n'est pas décomposé par cet acide; il est, au contraire, partiellement et lentement décomposé par l'acide azotique concentré; il est à peine soluble dans l'ammoniaque, et il devient blanc au contact de ce réactif; il se dissout facilement dans les iodures et dans les hyposulfites alcalins. L'iodure d'argent est décomposé rapidement par le chlore et par le brome, par voie humide comme par voie

sèche ; il n'est pas sensiblement attaqué par les acides chlorhydrique et bromhydrique étendus d'eau. Il s'altère en peu de temps à la lumière et devient d'abord gris et ensuite presque noir : l'iodure altéré par la lumière n'est pas entièrement soluble dans les hyposulfites ; on lui rend sa couleur et sa solubilité en le traitant par de l'eau régale iodhydrique très-étendue, ou par une dissolution d'iode.

Le protoiodure de mercure est d'un beau vert, à peu près insoluble dans l'eau ; il est décomposé par les iodures alcalins et par l'acide iodhydrique, qui déterminent sa transformation immédiate en iodure rouge, avec séparation d'une partie du mercure ; il est décomposé très-facilement par l'acide azotique un peu étendu. Le second iodure de mercure est rouge, peu soluble dans l'eau, mais assez soluble dans les dissolutions de chlorures et d'iodures alcalins, dans les acides chlorhydrique et iodhydrique.

L'iodure de plomb est jaune, peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans plusieurs dissolutions salines, notamment dans les iodures alcalins ; il se dissout dans l'acide azotique très-étendu ; l'acide azotique concentré le décompose complètement.

Le protoiodure de cuivre est blanc, à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolutions d'iodures alcalins ; il est décomposé par l'acide azotique étendu à l'aide de la chaleur.

Le protoiodure de palladium est d'un rouge foncé, presque noir ; il est insoluble dans l'eau, et même dans l'acide azotique très-étendu ; il l'est aussi dans les dissolutions de chlorures alcalins, et c'est là une différence essentielle entre le protoiodure et le protobromure de palladium ; ce dernier, d'ailleurs moins insoluble que l'iodure dans l'acide azotique étendu, se dissout facilement dans les dissolutions de chlorures de potassium et de sodium.

Le protoiodure de platine est presque noir, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique étendu, ainsi que dans plusieurs dissolutions alcalines.

Tous ces iodures sont décomposés rapidement, même à froid, par le chlore et par le brome.

Les iodures insolubles sont décomposés par les carbonates alcalins au moyen d'une fusion un peu prolongée : l'iode passe à l'état d'iodure alcalin.

Iodures solubles. — Les iodures alcalins, et généralement tous les iodures solubles, sont décomposés par l'acide azotique très-

étendu, qui met en liberté la totalité de l'iode ; par l'acide sulfurique un peu concentré, et à l'aide de la chaleur il se dégage de l'acide sulfureux et des vapeurs d'iode ; par le chlore et par le brome, qui produisent des chlorures et des bromures, de l'iode, du chlorure ou du bromure d'iode. Presque tous les corps, acides, neutres ou basiques, qui cèdent facilement de l'oxygène dans les réactions de la voie humide, décomposent les iodures, au moins en partie, et mettent de l'iode en liberté.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Il est très-facile de constater la présence de l'iode dans une dissolution qui renferme une quantité un peu appréciable d'iodure : en la traitant par l'acide sulfurique concentré ou par l'acide azotique, et en faisant chauffer, on voit l'iode apparaître sous forme de vapeurs violettes, très-lourdes et très-faciles à reconnaître.

Le précipité jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique très-étendu et dans l'ammoniaque, produit par l'azotate d'argent dans les dissolutions neutres, est encore un caractère certain de la présence des iodures.

Les sels de protoxydes de palladium et de platine donnent également des indications assez nettes de la présence de l'iode, en produisant dans les dissolutions neutres des précipités d'un rouge très-foncé. L'azotate de palladium doit être préféré au sel de platine, d'abord parce que l'iodure de palladium est plus nettement insoluble, ensuite parce qu'avec le sel de palladium on obtient un précipité dans des liqueurs acidulées par l'acide azotique, et dans les dissolutions qui contiennent des chlorures alcalins.

Ces diverses réactions ne sont pas assez sensibles pour permettre de reconnaître de très-petites quantités, et encore moins de simples traces d'iode, dans les eaux de la mer, dans les eaux minérales, etc. ; ce sont là cependant les matières dans lesquelles on a le plus souvent à constater la présence de l'iode. La coloration bleue que l'iode libre donne à l'amidon fournit un caractère d'une sensibilité beaucoup plus grande, suffisante dans presque tous les cas qui peuvent se présenter. On doit opérer un peu différemment, pour mettre cette coloration en évidence, suivant la quantité d'iode que l'on suppose exister dans la dissolution.

Quand l'iode est en proportion appréciable, il suffit ordinairement d'ajouter à la liqueur proposée un peu d'amidon, chauffé

dans l'eau jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance de l'empois, et de verser peu à peu de l'acide azotique étendu et froid, jusqu'au moment où la liqueur devient acide. Si la liqueur contient des iodures, l'iode, mis en liberté par l'acide azotique, se combine avec l'amidon, et le colore en rose violacé ou en bleu, suivant sa proportion : cette coloration disparaît quand on chauffe doucement, elle reparaît par refroidissement : elle disparaît d'une manière permanente quand on chauffe un peu fort et un peu longtemps. Ces caractères suffisent pour mettre hors de doute la présence de l'iode; quand ils ne se produisent pas, on doit conclure que la liqueur ne renferme pas d'iode, ou qu'elle en contient une trace trop faible pour être mise en évidence par le mode d'opération adopté. Il faut alors traiter la liqueur d'une autre manière.

On ajoute un peu de carbonate de soude parfaitement pur à un volume un peu grand de la liqueur proposée, on évapore progressivement jusqu'à sec, en ajoutant un peu d'amidon au liquide avant la fin de l'évaporation. Le résidu desséché est un mélange intime de l'amidon et des divers sels contenus en dissolution : on humecte ce mélange avec un peu d'acide azotique étendu, en renouvelant l'acide jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, signe à peu près certain que l'acide est en excès : la coloration bleue de l'amidon est alors très-visible, même quand la liqueur proposée ne renferme qu'une proportion extrêmement faible d'iodure.

Lorsqu'on ne peut disposer que d'un volume assez petit de la liqueur, il faut encore opérer de la même manière, mais n'employer qu'un seul petit morceau d'amidon, et c'est ce morceau, imprégné, et pour ainsi dire saturé pendant l'évaporation, de tous les sels en dissolution, qu'il faut mouiller avec l'acide azotique étendu.

Enfin, quand il s'agit de reconnaître des traces d'iode, dans l'eau de mer, par exemple, il faut ajouter à la liqueur une certaine quantité de perchlorure de fer, et distiller un quart ou un tiers du liquide, en condensant les vapeurs dans un vase convenablement refroidi; l'iode se trouve en totalité dans le liquide condensé, et comme il n'est plus mélangé avec une quantité, relativement énorme, de sels divers, il est bien plus facile de produire la coloration bleue avec l'amidon.

Lorsque ces divers procédés ne font paraître sur l'amidon aucune couleur bleue appréciable, on peut être certain que la dis-

solution proposée ne contient pas la plus légère trace d'iode.

Au lieu d'employer l'acide azotique étendu pour décomposer les iodures, on peut se servir de chlore dissous dans l'eau, mais alors il faut avoir soin de ne pas mettre un excès de ce réactif, parce qu'il se produirait du chlorure d'iode, l'iodure d'amidon ne se formerait pas. Il arrive assez fréquemment que les dissolutions, dans lesquelles on cherche l'iode, contiennent divers sels qui absorbent une partie du chlore; il est alors assez difficile de savoir au juste quand on a employé une proportion suffisante de réactif, et on doit toujours craindre qu'un résultat négatif ne soit attribuable à un excès de chlore. Sous ce rapport, l'acide azotique doit être préféré, bien qu'il agisse avec moins d'énergie pour décomposer les iodures, parce qu'un faible excès de cet acide étendu n'empêche pas la coloration de l'amidon.

La présence des bromures empêche rarement de faire la recherche qualitative de l'iode par l'amidon et l'acide azotique; la coloration bleue se produit toujours, parce que les bromures ne laissent pas se séparer de brome par l'action de l'acide étendu; il n'en serait pas de même si on employait le chlore: les bromures seraient décomposés en même temps que les iodures, et il pourrait se former du bromure d'iode, auquel cas on n'obtiendrait pas d'iodure d'amidon, à moins que l'iode ne fût en excès relativement au brome; alors encore le caractère serait bien moins sensible.

Si la matière minérale, dans laquelle on doit faire la recherche de l'iode, est insoluble dans l'eau, il faut la faire fondre avec 3 ou 4 parties de carbonate de soude, et reprendre par l'eau, l'iode se trouve à peu près en totalité dans la liqueur, avec d'autres sels alcalins; on applique à cette dissolution les procédés que nous avons exposés plus haut. La présence du carbonate de soude en excès oblige cependant à prendre quelques précautions spéciales: on doit décomposer la plus grande partie de ce carbonate par l'acide chlorhydrique très-étendu, et chasser l'acide carbonique en chauffant doucement; c'est ensuite dans cette liqueur légèrement alcaline qu'on doit chercher à produire la coloration bleue de l'amidon, en acidifiant peu à peu par l'acide azotique.

On peut se dispenser de la fusion avec les carbonates alcalins en utilisant la décomposition rapide de tous les iodures par le chlore. La substance proposée, parfaitement porphyrisée, est mise en contact avec de l'eau de chlore; la fiole contenant ces corps

divers est chauffé à 100 degrés pendant un temps suffisant pour que tout l'iode, mis en liberté par le chlore, soit volatilisé ; les vapeurs sont recueillies dans une dissolution légèrement alcaline : le chlore et l'iode sont absorbés par l'alcali, produisent du chlorure et de l'iodure, mais, en outre, des sels oxygénés, hypochlorite et iodate.

On met l'amidon dans cette dissolution, et on ajoute progressivement de l'acide sulfureux dissous dans l'eau ; cet acide, en décomposant l'acide iodique, permet à l'iode de s'unir avec l'amidon ; la coloration bleue que prend la matière organique est encore ici le caractère distinctif de la présence de l'iode dans la substance minérale proposée. Il est à remarquer que l'hypochlorite n'empêche pas la formation de l'iodure d'amidon, parce que, sous l'influence de l'acide sulfureux en excès, tout le chlore de l'acide oxygéné passe à l'état de chlorure.

DOSAGE DE L'IODE.

On peut doser l'iode à l'état d'iodure d'argent et à l'état d'iodure de palladium.

Dosage de l'iode à l'état d'iodure d'argent. — Considérons d'abord le dosage à l'état d'iodure d'argent, et supposons que l'iode soit contenu dans une dissolution neutre, ou un peu alcaline, ne renfermant pas de chlore ni de brome.

On verse dans la liqueur une dissolution d'azotate d'argent ¹, tant que ce réactif produit un précipité ; on chauffe jusqu'à ce que l'iodure d'argent soit bien rassemblé, et on le lave par décantation, d'abord avec de l'eau chaude, ensuite avec de l'eau froide, acidulée par l'acide azotique. Les lavages à l'eau chaude enlèvent les sels alcalins dont le précipité est imprégné ; l'eau acidulée dissout l'oxyde ou le carbonate d'argent, qui sont mélangés avec l'iodure quand la dissolution proposée est alcaline.

L'iodure d'argent bien lavé est reçu sur un filtre pesé d'avance, séché à 100 degrés, et pesé avec le filtre ; en retranchant le poids du filtre, on a celui de l'iodure d'argent. Pour se mettre à l'abri des causes d'erreur, qui proviennent de l'hygrométrie du papier et de l'iodure, il faut opérer absolument comme nous l'avons indiqué

¹ On ne peut pas acidifier la liqueur avant de verser l'azotate d'argent, parce que l'acide azotique décompose les iodures solubles.

à l'article du dosage du chlore, pour la dessiccation parfaite du chlorure d'argent.

L'iodure métallique s'altère lentement à la lumière diffuse ; tant que le changement de couleur est peu prononcé et ne s'observe qu'à la surface du précipité reçu sur le filtre, il n'y a pas lieu de tenir compte de cette altération, elle ne peut avoir aucune influence sur la pesée ; si, au contraire, l'iodure d'argent a été exposé pendant quelque temps à la lumière solaire, et s'il a pris une teinte presque noire, la décomposition est assez avancée ; il faut, pour obtenir un dosage exact, traiter l'iodure par une dissolution d'iode, et ne le recevoir sur le filtre que lorsqu'il a repris sa couleur normale.

100 d'iodure d'argent répondent à 54,03 d'iode et à 54,45 d'acide iodhydrique.

Dans la plupart des cas on ne peut pas être certain que la dissolution renfermant les iodures ne contient pas en même temps de petites quantités de bromures ou de chlorures ; on ne doit donc considérer le poids de l'iodure d'argent comme exact qu'après avoir fait une vérification. On humecte l'iodure avec une dissolution d'iode, afin de lui rendre sa composition et sa couleur normales, toujours un peu altérées à la lumière diffuse, on chasse l'excès d'iode par une douce chaleur, et on met l'iodure dans l'ammoniaque un peu concentrée ; le chlorure et le bromure se dissolvent seuls dans ce réactif, l'iodure reste à peu près complètement insoluble.

On s'assure que l'ammoniaque a dissous des composés de l'argent, en acidifiant progressivement la liqueur par l'acide azotique étendu. S'il se forme un précipité appréciable, on est certain que l'iodure d'argent était accompagné de bromure ou de chlorure ; il faut procéder à la détermination des trois métalloïdes par les méthodes que nous ferons connaître. S'il ne se forme qu'un précipité extrêmement léger, on ne peut pas en conclure la présence de très-petites quantités de chlorure et de bromure d'argent, l'iodure n'étant pas rigoureusement insoluble dans l'ammoniaque ; mais du moins on est assuré que le poids du précipité donné par l'azotate d'argent peut être employé pour calculer la proportion de l'iode : le brome et le chlore, s'ils existent dans la dissolution proposée, sont en quantité absolue trop faible pour influencer sur l'exactitude du dosage de l'iode.

Dosage de l'iode à l'état d'iodure de palladium. — On ne peut peser l'iode à l'état d'iodure de palladium que dans des liqueurs neutres; l'opération exige de grandes précautions, et ne donne qu'un résultat approximatif. A la dissolution, rigoureusement neutre, on ajoute un petit excès d'azotate de palladium, il se forme un précipité d'un rouge foncé, qui se rassemble avec une grande lenteur; il n'est entièrement déposé qu'au bout de vingt-quatre ou même de quarante-huit heures. On le lave par décantation avec de l'eau chauffée à 40 ou 50 degrés, puis on le fait passer sur un filtre pesé d'avance; on sèche à 50 ou à 60 degrés, et on pèse: le poids de l'iodure de palladium, dont la composition est représentée par la formule $IoPd$, permet de calculer assez approximativement la proportion de l'iode.

On ne peut atteindre une exactitude comparable à celle qu'on obtient par le dosage à l'état d'iodure d'argent, d'abord parce que l'iodure de palladium n'est pas tout à fait insoluble, ensuite et principalement parce que, ce composé étant facilement décomposable par la chaleur, on ne peut pas dessécher le filtre à une température supérieure à 60 degrés. Les pesées sont faites dans des conditions défavorables; car le filtre seul et le filtre avec le précipité sont imparfaitement desséchés; on est, par suite, exposé à des erreurs appréciables, soit en raison des variations de l'état hygrométrique du papier, soit par l'humidité que retient le précipité lui-même.

On aurait probablement des résultats plus certains en opérant les dessiccations du filtre et du précipité sous le récipient de la machine pneumatique.

On obtient une exactitude plus grande en brûlant le filtre, et en calcinant l'iodure de palladium, réuni aux cendres, à une température assez élevée pour expulser l'iode. La calcination se fait dans un petit creuset de porcelaine, pesé d'avance; on pèse après refroidissement, la différence entre les deux pesées est le poids du palladium métallique; on calcule ensuite la proportion d'iode volatilisée d'après la formule $IoPd$. 100 d'iodure de palladium répondent à 70,42 d'iode; 100 de palladium métallique, à 238,14 d'iode. On voit d'après ces nombres que, si d'un côté on peut espérer une plus grande exactitude en pesant le palladium métallique, de l'autre côté, de faibles erreurs dans les pesées ont une influence assez grande sur le dosage de l'iode.

CHLORURES ET IODURES. — Il est très-facile de reconnaître la présence de l'iode dans une dissolution qui renferme des chlorures, mais il est assez difficile de déterminer avec une exactitude suffisante la proportion du chlore et celle de l'iode; on ne peut même pas atteindre une approximation convenable quand l'un des deux métalloïdes se trouve en très-petite quantité. La description des procédés suffira pour mettre en lumière cette inefficacité de la science analytique.

Premier procédé. — La dissolution, neutre ou faiblement alcaline, est traitée par l'azotate d'argent; le précipité est lavé par décantation, d'abord avec de l'eau chaude, puis avec de l'eau acidulée par l'acide azotique; le mélange de chlorure et d'iodure d'argent est reçu sur un filtre, séché et pesé, avec les précautions recommandées ci-dessus pour la pesée du chlorure d'argent seul.

Ce mélange est ensuite traité par le chlore, qui transforme l'iodure d'argent en chlorure; on pèse le chlorure d'argent. La perte de poids, résultant de l'action du chlore, permet de calculer la proportion de l'iode et celle du chlore. Nous ne répéterons pas ici le calcul, qui est identique avec celui que nous avons indiqué précédemment (page 462); la proportion de l'iode est égale à la perte de poids multipliée par le rapport : $\frac{I_o}{I_o - Cl}$ ou par 1,387.

Les erreurs qui peuvent être commises dans les opérations et dans les pesées sont généralement assez faibles; mais elles ne sont pas nulles; leur influence sur l'exactitude de la détermination de l'iode est proportionnellement d'autant plus grande que l'iode est en quantité plus faible: ce procédé ne donne donc qu'une approximation douteuse pour le cas des dissolutions qui renferment très-peu d'iode; et même conclusion s'applique à la détermination du chlore.

Deuxième procédé. — La dissolution contenant les chlorures et iodures alcalins est rendue fortement ammoniacale, et traitée ensuite par l'azotate d'argent; l'iodure d'argent seul est précipité, le chlorure reste en totalité dans la liqueur; le précipité est lavé longtemps avec de l'eau chargée d'ammoniaque, soit par décantation, soit directement sur le filtre, suivant le volume qu'il occupe, et suivant la quantité de sels que contient la liqueur; il est ensuite séché et pesé avec les précautions ordinaires.

On précipite le chlorure d'argent de la dissolution ammonia-

cale par l'acide azotique étendu ; on le lave, on le sèche et on le pèse. Les poids de ces deux précipités donnés par l'azotate d'argent, l'un dans la liqueur ammoniacale, l'autre dans cette liqueur rendue faiblement acide, permettent de calculer avec une certaine approximation les proportions de chlore et d'iode, quand ces deux métalloïdes sont tous les deux en quantité un peu forte dans la dissolution proposée.

On n'obtient au contraire que des résultats incertains, quand l'un des deux corps ou quand tous les deux se trouvent en quantité très-petite. La séparation du chlorure et de l'iodure d'argent par l'ammoniaque n'est pas rigoureuse ; l'iodure est un peu soluble ; il reste dans la liqueur ammoniacale une certaine quantité d'iodure qui est ensuite précipitée avec le chlorure ; il en résulte pour les deux pesées des erreurs sensibles : l'erreur est en moins pour l'iodure d'argent, elle est en plus pour le chlorure. La valeur absolue de ces erreurs n'est pas tout à fait indépendante des proportions du chlore et de l'iode ; elle dépend principalement du volume de la liqueur ammoniacale, de la quantité d'ammoniaque employée et de la nature des sels que renferme la dissolution proposée.

Si la quantité d'iode est très-petite et celle du chlore assez forte, le dosage de l'iode est incertain ; celui du chlore est au contraire très-peu influencé par la faible proportion de l'iodure d'argent qui reste avec le chlorure. Dans le cas inverse, quand la dissolution renferme peu de chlorure et beaucoup d'iodure, le dosage du chlore est inexact, tandis qu'on ne commet dans la détermination de l'iode qu'une erreur en moins à peu près négligeable. Enfin, quand le chlore et l'iode sont tous les deux en très-petite quantité, les deux dosages sont incertains.

Nous ferons observer que, dans l'emploi de cette méthode, il est essentiel de suivre la marche que nous avons indiquée : verser l'azotate d'argent dans la dissolution ammoniacale, afin de précipiter seulement l'iodure d'argent. Il ne faut pas précipiter en même temps le chlorure et l'iodure d'argent dans une liqueur neutre, dans l'intention de redissoudre ensuite le chlorure par l'ammoniaque. En opérant ainsi, on s'exposerait à ne pas dissoudre la totalité du chlorure d'argent, qui est toujours un peu altéré par la lumière ; on ne pourrait lui rendre sa composition normale, et son entière solubilité dans l'ammoniaque, sans décomposer l'iodure

d'argent. En outre, si l'iodure était en proportion un peu forte, il faudrait prolonger beaucoup les lavages à l'ammoniaque, pour enlever à l'iodure la totalité du chlorure intimement mélangé avec lui, et on dissoudrait une quantité appréciable de l'iodure lui-même.

Troisième procédé. — La dissolution de sels alcalins contenant des chlorures et des iodures, et de plus rigoureusement neutre, est traitée par l'azotate de palladium; l'iode se précipite lentement, et à peu près en totalité, à l'état d'iodure de palladium; le chlore reste en entier dans la liqueur. On attend que le composé insoluble soit bien rassemblé; on le lave par décantation, on le reçoit sur un filtre, on sèche et on pèse, soit l'iodure de palladium lui-même, soit le palladium métallique obtenu par calcination de l'iodure. Le dosage de l'iode est suffisamment approché quand la dissolution renferme une quantité un peu grande d'iodures. Les liqueurs décantées et filtrées sont acidulées par l'acide azotique et traitées par l'azotate d'argent; on pèse le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Le dosage du chlore est à peu près exact quand le poids du chlorure d'argent est un peu fort, car alors on peut négliger la petite quantité d'iodure qu'il renferme; mais on n'obtient qu'une approximation douteuse, tant pour le chlore que pour l'iode, quand ces deux corps existent seulement en proportion très-faible dans la dissolution proposée.

La séparation de l'iode par l'azotate de palladium n'est pas rigoureuse, l'iodure de palladium n'étant pas tout à fait insoluble; la quantité d'iode qui reste dissoute est d'autant plus grande que, la dissolution étant plus chargée de sels alcalins, le lavage de l'iodure de palladium doit être plus prolongé.

La précipitation du chlorure d'argent est faite dans une liqueur qui contient l'excès d'azotate de palladium; il est donc essentiel, pour l'exactitude du dosage du chlore, que le sel de palladium soit parfaitement exempt de chlorure. Quand cette condition n'est pas remplie, ou même quand on n'est pas certain de la pureté du réactif, il faut faire une expérience spéciale pour doser le chlore. On traite la dissolution proposée par l'azotate d'argent, et on pèse avec les précautions indiquées le mélange d'iodure et de chlorure d'argent; de ce poids on retranche le poids de l'iodure d'argent, calculé d'après la proportion d'iode donnée par la

première expérience : la différence est le poids du chlorure d'argent.

En opérant ainsi, on obtient pour le chlore le même degré d'exactitude que si on avait pu précipiter le chlorure d'argent dans la première expérience, en versant de l'azotate d'argent dans la liqueur de laquelle l'iode a été séparé par l'azotate de palladium. En effet, dans les deux cas, le poids du chlorure d'argent, pesé ou calculé, est un peu trop fort ; l'excès est dû à l'iodure d'argent formé par la petite portion de l'iode que le sel de palladium ne précipite pas.

BROME ET IODE. — On a bien rarement à examiner des substances contenant en même temps des bromures ou des iodures : aussi nous bornerons-nous à l'exposé succinct des procédés qui peuvent être employés, dans un seul cas, pour déterminer le brome et l'iode contenus dans une dissolution de sels alcalins. Nous supposerons d'abord que cette dissolution ne renferme pas de chlorures ; nous reviendrons bientôt sur l'analyse des chlorures qui contiennent une certaine quantité de bromures et d'iodures.

On peut employer, pour la détermination du brome et de l'iode, des méthodes analogues à celles que nous venons d'indiquer pour les dissolutions qui contiennent des chlorures et des iodures.

Première méthode. — La dissolution proposée, neutre ou faiblement alcaline, est traitée par l'azotate d'argent, qui précipite la totalité du brome et de l'iode, à l'état de bromure et d'iodure d'argent ; ces deux composés sont accompagnés d'un peu d'oxyde, ou de carbonate d'argent, quand la dissolution renferme des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins. Le précipité est lavé par décantation, d'abord avec de l'eau chaude, ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, qui dissout l'oxyde et le carbonate d'argent. On pèse le mélange de bromure et d'iodure ; on le traite par la vapeur de brome, afin de transformer l'iodure en bromure ; on pèse le bromure d'argent. Ces diverses pesées donnent les éléments nécessaires pour calculer les proportions du brome et de l'iode ; celle de l'iode est égale à la différence de poids du précipité donné par l'azotate d'argent, avant et après le traitement par le brome, multipliée par le rapport

$$\frac{I_0}{I_0 - Br}, \text{ ou par } 2,706.$$

Les erreurs qui peuvent être commises dans les pesées ont sur la détermination de l'iode une influence beaucoup plus grande que lorsqu'il s'agit d'évaluer l'iode en présence du chlore ; il est par conséquent encore plus difficile d'obtenir une approximation suffisante, surtout quand la dissolution proposée renferme très-peu d'iode et beaucoup de brome.

Deuxième méthode. — La dissolution *neutre* des sels alcalins est rendue fortement ammoniacale, et traitée par l'azotate d'argent ; l'iodure d'argent précipite seul ; le bromure reste dissous ; on le précipite en saturant l'ammoniaque par l'acide azotique. Les deux composés de l'argent peuvent ainsi être pesés séparément. Les dosages ne sont pas parfaitement exacts, parce que l'insolubilité de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque n'est pas absolue.

Troisième méthode. — On peut utiliser, pour la séparation de l'iode et du brome, l'insolubilité de l'iodure de palladium ; on obtient aisément le dosage de l'iode, mais celui du brome ne peut pas être fait dans la liqueur qui contient le sel de palladium. La détermination des deux métalloïdes exige deux expériences, qui sont faites sur des volumes séparés de la dissolution.

Dans la première expérience, la dissolution *neutre* est traitée par l'azotate d'argent ; le mélange de bromure et d'iodure d'argent est pesé avec les précautions habituelles.

Dans une seconde expérience, on précipite l'iode seul par l'azotate de palladium, et pour empêcher le brome d'être précipité, au moins en partie, par ce réactif, on ajoute préalablement à la dissolution un excès de chlorure de sodium. L'iodure de palladium est lavé longtemps avec de l'eau chaude, puis séché et calciné ; on pèse le palladium métallique ; son poids sert à calculer la proportion de l'iode. On évalue le brome en retranchant du poids du bromure et de l'iodure d'argent, déterminé dans la première expérience, le poids de l'iodure d'argent calculé d'après les résultats de la seconde expérience.

Nous n'avons pas à répéter ici ce que nous avons dit relativement au degré d'approximation qu'on peut attendre de ces méthodes ; l'iodure d'argent n'étant pas tout à fait insoluble dans l'ammoniaque, l'iodure de palladium étant un peu soluble dans l'eau et dans des liqueurs contenant des sels alcalins, la séparation du brome et de l'iode ne peut pas être obtenue avec exactitude ; les résultats des expériences ne donnent pas même une

approximation pour la proportion de l'iode ou pour celle du brome, quand l'un ou l'autre de ces deux métalloïdes est en quantité très-faible.

CHLORE. — BROME. — IODE. — On peut avoir à doser le chlore, le brome et l'iode dans un petit nombre de cas spéciaux, et, la plupart du temps, il s'agit d'évaluer de très-petites quantités de brome et d'iode en présence d'une proportion considérable de chlore; il est malheureusement impossible d'espérer une approximation suffisante dans les dosages du brome et de l'iode; on ne connaît pas encore de procédé de séparation du chlore et du brome; l'iode lui-même ne peut être séparé que très-imparfaitement des deux autres métalloïdes.

Indiquons d'abord comment on peut constater dans un chlorure alcalin la présence du brome et de l'iode, tous les deux en très-petite quantité.

Pour démontrer la présence de l'iode, il faut chercher à produire la coloration bleue de l'amidon, en décomposant les iodures par l'acide azotique tellement étendu qu'il soit sans action sur les bromures : la plus faible coloration de la matière organique est alors une preuve certaine de l'existence des iodures.

La recherche du brome est plus délicate : il faut dissoudre dans l'eau le sel proposé, rendre la liqueur ammoniacale et précipiter l'iode par l'azotate d'argent. Comme cet iodure n'est pas tout à fait insoluble dans l'ammoniaque, on doit chercher à le séparer le plus complètement possible, en opérant dans une liqueur concentrée, et en n'employant que juste autant d'ammoniaque que cela est nécessaire pour maintenir certainement en dissolution le chlorure et le bromure. On décante la liqueur et on ne lave pas, ou bien on ne lave que très-peu l'iodure d'argent insoluble. On précipite le bromure et le chlorure d'argent par l'acide azotique; on lave avec soin ces deux composés, puis on les mélange intimement avec trois parties de carbonate de soude pur, et on fond au creuset de porcelaine. Après refroidissement, on traite par l'eau, et on obtient une liqueur alcaline qui contient le brome et le chlore de la dissolution proposée, et qui peut renfermer tout au plus des traces d'iode. On neutralise à peu près la liqueur par l'acide azotique très-étendu, puis on l'introduit dans un tube

fermé par un bout ; on ajoute de l'éther et ensuite, peu à peu, de l'eau de chlore : on constate la présence du brome par la coloration brune que prend l'éther.

Quand la coloration est bien prononcée, on n'a aucun doute sur l'existence du brome ; mais si la coloration est très-faible, il faut l'examiner avec grande attention, dans la crainte de confondre celle qui est due au brome avec celle que produit la petite quantité d'iode que peut encore contenir la liqueur alcaline.

Lorsque ces essais qualitatifs indiquent que le brome et l'iode sont dans le chlorure proposé en proportion très-faible, il est inutile de chercher à les évaluer, on n'obtiendrait aucun résultat satisfaisant ; on ne doit procéder aux dosages que si le brome et l'iode sont en quantité un peu notable.

La détermination des trois métalloïdes exige plusieurs expériences ; pour obtenir plus d'homogénéité dans la matière, il est prudent de dissoudre dans l'eau un poids un peu fort du sel proposé, et de prendre pour les expériences successives des fractions déterminées de la dissolution.

Première expérience. — La dissolution très-étendue est traitée par l'azotate d'argent ; le précipité, bien lavé par décantations d'abord avec de l'eau bouillante, ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, est reçu sur un filtre, séché, et pesé ; on obtient ainsi le poids du mélange de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent. On réduit ces trois composés par l'hydrogène sec, au rouge vif ; on pèse l'argent métallique, résidu fixe de cette réduction. La comparaison de ces deux pesées donne la somme des poids du chlore, du brome et de l'iode.

Deuxième expérience. — Une nouvelle partie de la dissolution est traitée par l'azotate de palladium ; l'iode est seul précipité, le bromure de palladium étant assez soluble dans une liqueur qui contient des chlorures alcalins ; on peut, du reste, ajouter encore à la liqueur une certaine quantité de chlorure de sodium, afin d'être plus certain de retenir tout le brome en dissolution. On pèse l'iodure de palladium desséché à 60 degrés, ou bien on le décompose par la chaleur et on pèse le métal ; on part de l'une ou de l'autre de ces pesées pour calculer la proportion de l'iode.

Ces deux expériences suffisent pour la détermination du chlore et du brome ; cependant il est prudent de considérer la première comme donnant seulement une vérification des nombres trouvés

pour les proportions des trois métalloïdes, et dans ce cas il faut encore faire une troisième série d'opérations.

Troisième expérience.— La dissolution, rendue ammoniacale, est traitée par l'azotate d'argent ; l'iodure d'argent est seul précipité ; le bromure et le chlorure restent dissous dans l'ammoniaque ; on pèse l'iodure d'argent, ce qui donne une vérification du dosage de l'iode fait dans la seconde expérience. En comparant les deux résultats, on voit si on est parvenu à précipiter à peu près la totalité de l'iode à l'état d'iodure d'argent, et à l'état d'iodure de palladium. Quand les deux dosages ne sont pas concordants, il faut recommencer les deux opérations et prendre de grandes précautions, d'un côté, pour ne pas laisser de bromure de palladium avec l'iodure et, de l'autre côté, pour dissoudre le moins possible d'iodure d'argent dans la liqueur ammoniacale. Admettons qu'on soit arrivé à cette concordance désirée entre les deux dosages, on peut continuer l'expérience et chercher à déterminer le chlore et le brome.

On sature l'ammoniaque par l'acide azotique, ce qui précipite le chlorure et le bromure d'argent ; on les pèse après les avoir bien lavés et desséchés ; on évalue ensuite la perte de poids que subit ce mélange quand on le chauffe dans une atmosphère de chlore sec ; et d'après cela on calcule les proportions de brome et de chlore. Les résultats ne peuvent avoir le même degré d'exactitude que dans le cas, précédemment considéré, d'une dissolution contenant seulement des chlorures et des bromures : la petite quantité d'iodure d'argent qui reste en dissolution dans l'ammoniaque introduit une cause d'erreur appréciable dans l'évaluation du brome et dans celle du chlore.

On peut se rendre compte du degré d'inexactitude qui peut en résulter ; désignons [par α la petite quantité d'iode qui reste dissoute dans la liqueur ammoniacale, et reportons-nous aux calculs de la page 462 ; conservons aux lettres P, C leurs significations absolues, c'est-à-dire supposons que P soit le poids du chlorure et du bromure d'argent, et que C soit le poids du chlorure d'argent après l'action du chlore sur le bromure. Dans l'expérience dont nous nous occupons maintenant, on obtient, au lieu de ces deux poids exacts P, C, des poids trop forts en raison de la précipitation de la quantité, α , d'iode à l'état d'iodure d'argent. Les poids obtenus sont :

$$P + \frac{\alpha}{I_0}(Ag + Io) \quad C + \frac{\alpha}{I_0}(Ag + Cl).$$

Au lieu de (P—C) 4,796, on obtient pour le brome :

$$4,796 \left[(P-C) + \frac{\alpha}{I_0} (Io-Cl) \right]; \text{ ou } (P-C) 4,796 + \alpha.1,29.$$

La proportion du chlore est donnée par la formule :

$$0,796 (1,31 C-P) + 0,796 \frac{\alpha}{I_0} \left[1,31 (Ag + Cl) - (Ag + Io) \right],$$

ou par :

$$0,796 (1,31 C-P) - \alpha, 0,29.$$

L'erreur commise par suite de l'imparfaite insolubilité de l'iode d'argent dans l'ammoniaque est donc en plus pour le brome et en moins pour le chlore ; mais elle est beaucoup plus forte pour le brome que pour le chlore. Dans le cas que nous considérons, la proportion de chlore est considérable, α est certainement très-petit ; on peut donc négliger cette erreur $\alpha, 0,29$ et considérer comme suffisamment exact le nombre donné par le calcul pour le chlore. Il n'en est pas de même pour le brome, que nous avons supposé être en petite quantité dans la matière proposée ; l'erreur $\alpha. 1,29$ peut être de même ordre que la proportion de brome qu'il s'agit d'évaluer.

En comparant les nombres obtenus pour l'iode, pour le chlore et pour le brome, à la somme des poids des trois métalloïdes, fournie par la première expérience, on n'a pas une vérification complète ; on voit bien si on n'a pas fait de trop grosses erreurs, mais cette comparaison ne donne pas le moyen de corriger les nombres obtenus pour le brome et pour l'iode. Il faudrait, pour faire cette correction avec quelque certitude, connaître en outre la valeur de α , et pour cela faire une expérience spéciale avec un poids déterminé d'iode, et en se plaçant à très-peu près dans des conditions identiques à celles dans lesquelles on a opéré sur la dissolution proposée. On serait ainsi conduit à faire, pour les corrections désirées, des opérations longues et très-déliées, et nous ne devons pas conseiller de les entreprendre ¹.

¹ Une autre méthode a été proposée dans ces dernières années pour évaluer approximativement de très-petites quantités de brome et d'iode, en présence d'une proportion plus ou moins grande de chlore. Nous en ferons connaître seulement les caractères gé-

IODURES INSOLUBLES. — Pour doser l'iode dans les iodures insolubles, on les fait fondre avec 3 ou 4 parties de carbonate de soude pur; on reprend ensuite par l'eau; l'iode se trouve en totalité dans la dissolution avec l'excès de carbonate de soude employé. Le dosage de l'iode dans cette liqueur peut être fait par les méthodes précédemment indiquées; mais il faut prendre quelques précautions spéciales. Il importe principalement de ne pas être obligé d'employer sans utilité un trop grand excès des réactifs dispendieux, l'azotate d'argent ou l'azotate de palladium; il faut décomposer la plus grande partie du carbonate alcalin par l'acide azotique, et modérer l'action de cet acide de telle manière que la liqueur ne s'échauffe pas sensiblement; il faut surtout que l'acide ne se trouve en excès à aucun moment, et dans aucune partie du liquide. On remplit ces conditions en étendant la dissolution d'une très-grande quantité d'eau, en versant l'acide, très-étendu lui-même, par très-petites quantités, et en agitant presque constamment la fiole. Il faut d'ailleurs cesser d'ajouter de l'acide alors qu'il

néanmoins, sans entrer dans les détails, parce que le procédé ne nous paraît pas susceptible d'une grande exactitude.

Supposons les trois métalloïdes combinés avec un métal alcalin, on arrive à l'évaluation cherchée par trois-opérations successives, qui sont faites sur des parties différentes de la dissolution.

Première opération. — On précipite le chlore, le brome et l'iode par l'azotate d'argent; on pèse le mélange de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent. On détermine ensuite le poids de l'argent métallique que renferment ces trois composés, soit en réduisant par l'hydrogène, soit en fondant avec du carbonate de soude. En comparant les nombres donnés par les deux pesées on obtient, par différence, la somme des poids des métalloïdes.

Deuxième opération. — On cherche à évaluer l'iode en décomposant l'iodure alcalin par une liqueur titrée de brome, et en déterminant approximativement quel volume de la liqueur titrée il faut employer pour produire la décomposition complète de l'iodure. Cette détermination présente des difficultés exceptionnelles: on ne peut mettre l'action du brome en évidence qu'en dissolvant l'iode, à mesure qu'il est mis en liberté, dans un liquide incolore, et ne se mélangeant pas avec l'eau, tels que la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone: il est nécessaire de faire agir le brome successivement, par quantités extrêmement faibles, en remplaçant chaque fois le dissolvant de l'iode à mesure qu'il se colore. On opère donc dans des conditions bien différentes de celles dans lesquelles on se sert ordinairement des liqueurs titrées, et il faut une habitude plus grande, une attention plus soutenue, pour reconnaître le moment où la réaction du brome est terminée.

On met dans un tube gradué, fermé à l'une de ses extrémités, un certain volume de la dissolution proposée, puis un volume déterminé de benzine. On verse ensuite une petite quantité de la liqueur titrée de brome, contenue dans une burette graduée. Le degré d'extension de la liqueur titrée doit varier avec la proportion d'iode qu'il s'agit d'évaluer; la méthode dont nous nous occupons ne peut être rationnellement employée que lorsque

produit encore une effervescence appréciable, signe certain que la totalité du carbonate n'est pas encore décomposée. On chauffe très-légèrement jusqu'à ce que l'acide carbonique libre soit expulsé.

La précipitation et le dosage de l'iode à l'état d'iodure d'argent se font, dans cette liqueur, à peu près comme nous l'avons exposé; il n'y a de différence que dans la longueur des lavages auxquels on doit soumettre le précipité donné par l'azotate d'argent; ce précipité étant imprégné d'une proportion très-forte de sels alcalins, il faut multiplier les décantations, et ne laver avec de l'eau acidulée par l'acide azotique que quand ces sels alcalins ont été à peu près complètement enlevés par l'eau chaude.

Lorsqu'on doit précipiter l'iode par l'azotate de palladium, il faut d'abord opérer comme si la liqueur était neutre: on verse un petit excès de réactif; on laisse le précipité se déposer au fond de la fiole; on le lave par décantation avec de l'eau froide. Quand on suppose avoir dissous les sels alcalins adhérents au précipité, on le traite par de l'eau faiblement acidulée par l'acide azotique,

l'iode est en poids trop faible pour être pesé à l'état d'iodure de palladium, et il convient de se servir d'une liqueur de brome très-étendue, contenant par exemple $\frac{1}{100}$ de milligramme de brome par centimètre cube. Après avoir versé un peu de la liqueur titrée, on agite vivement pendant quelques minutes, afin de faire agir le brome sur la dissolution saline, puis on laisse les deux liquides se séparer par ordre de densité. On décante la benzine colorée en rouge, ou en rose, par l'iode qu'elle a dissous; on la remplace par un égal volume de benzine incolore.

On recommence alors à faire agir une petite quantité de la liqueur titrée, et on continue de la même manière tant que la benzine, en se colorant, démontre que la décomposition de l'iodure alcalin n'est pas encore complète. Lorsque la benzine ne se colore plus, on lit sur l'échelle de la burette le volume employé de la liqueur titrée; on en retranche la dernière quantité de brome qui a été ajoutée, et qui n'a pas produit de coloration de la benzine, et on calcule, d'après le titre de la liqueur, le poids p de brome qui a déterminé la décomposition complète de l'iodure alcalin. La proportion cherchée de l'iode est égale

à : $p \cdot \frac{I_o}{Br}$, ou à : $p.1,586$.

Troisième opération. — On évalue ensemble le brome et l'iode, contenus dans la dissolution proposée, à l'aide d'une liqueur titrée de chlore, et en se servant de l'éther comme dissolvant du brome et de l'iode, mis en liberté par le chlore. L'expérience est conduite de la même manière que la précédente; soit A le poids du chlore qui a produit la décomposition complète du bromure et de l'iodure. La proportion d'iode, déjà calculée, a

exigé : $p \cdot \frac{I_o}{Br} \cdot \frac{Cl}{I_o}$ de chlore, ou $p \cdot \frac{Cl}{Br} = p.0,443$.

Le poids du chlore qui a servi à décomposer le bromure est, par conséquent:
 $A - p \cdot \frac{Cl}{Br}$, et la proportion cherchée du brome est égale à $\frac{Br}{Cl} A - p \cdot \frac{Cl}{Br}$, ou à $A.2,26 - p$.

afin de dissoudre l'oxyde de palladium, et de laisser l'iodure seul insoluble. L'iodure de palladium est ensuite traité comme nous l'avons indiqué. Le dosage ne peut pas être considéré comme très-exact, parce que l'iodure de palladium n'est pas absolument insoluble dans l'eau, et surtout dans l'eau acidulée par l'acide azotique; on perd certainement une quantité appréciable d'iodure de palladium pendant les lavages prolongés, que rend nécessaires l'énorme proportion des sels alcalins contenus dans la dissolution. L'iodure d'argent est plus nettement insoluble, et par conséquent il convient d'employer, pour la précipitation de l'iodé, l'azotate d'argent, de préférence à l'azotate de palladium.

§ 2. — Combinaisons de l'iodé avec l'oxygène.

On connaît deux combinaisons de l'iodé avec l'oxygène : l'acide iodique IoO^5 , et l'acide hyperiodique IoO^7 ; le premier se forme beaucoup plus facilement que l'acide chlorique, car il peut se produire par l'action directe de l'acide azotique. Tous les deux peuvent se combiner avec les bases fortes et former des sels assez bien définis, mais qui ne se présentent jamais dans les analyses des minéraux, des minerais et des produits d'usines; on n'a l'occasion de les examiner que dans les recherches scientifiques.

ACIDE IODIQUE. IoO^5 .

L'acide iodique contient :

Iode.....	76,05
Oxygène.....	23,97
	<hr/>
	100,00

Il est solide, blanc, facilement décomposable par la chaleur, soluble dans l'eau, mais peu soluble dans les acides concentrés; il est décomposé rapidement par tous les corps qui ont un peu d'affinité pour l'oxygène : par l'acide sulfureux, par l'hydrogène sulfuré, par tous les hydracides, par la plupart des métaux, et par un grand nombre de matières organiques. Les produits obtenus dans ces décompositions sont extrêmement variables avec la nature et la proportion des réductifs que l'on fait agir : ainsi, avec

l'acide sulfureux en petite quantité on obtient de l'iode ; quand cet acide est en excès, il se forme de l'acide iodhydrique.

L'acide iodique paraît donner lieu à plusieurs séries de sels, les sels neutres et les sels acides.

IODATES NEUTRES.—La composition des iodates neutres est représentée par la formule $\text{IO}_3 + \text{RO}$. Les iodates alcalins et l'iodate d'argent, soumis à l'action de la chaleur, laissent dégager de l'oxygène et se transforment en iodures ; presque tous les autres iodates, décomposés par la chaleur, laissent se volatiliser une partie ou même la totalité de l'iode.

Les iodates sont décomposés très-facilement par les corps avides d'oxygène ; projetés sur des charbons incandescents, ils fusent presque aussi vivement que les chlorates.

Les iodates de potasse et de soude sont un peu solubles dans l'eau à froid, bien plus solubles à la température de l'ébullition : tous les autres sont très-peu solubles, mais aucun n'est absolument insoluble dans l'eau ; ils se dissolvent en plus forte proportion dans l'acide azotique étendu. Les iodates les moins solubles dans l'eau sont ceux d'argent, d'oxydure de mercure, de plomb et de baryte. Celui d'argent est blanc, il se dissout en totalité dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique ; il ne change pas de couleur à la lumière.

Tous les iodates sont décomposés par l'acide chlorhydrique, il se forme des chlorures, il se dégage 6 équivalents de chlore et d'iode pour 1 équivalent d'acide iodique ; les hydracides du brome et de l'iode agissent de la même manière.

Les iodates alcalins, dissous dans l'eau, sont décomposés très-rapidement par l'acide sulfureux et par l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique, qui se combine avec l'alcali, et l'iode est mis en liberté ; cependant si l'acide sulfureux est en excès suffisant, l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique. Avec l'hydrogène sulfuré il se forme de l'eau et du sulfure alcalin, l'iode se sépare au moins en grande partie. Ces deux réactifs agissent d'une manière analogue sur les iodates insolubles, mis en suspension dans l'eau ; mais en général l'action est plus lente. Un grand nombre de matières organiques peuvent réduire les iodates à l'état d'iodures, lentement ou rapidement, suivant les circonstances.

CARACTÈRE DISTINCTIF.— Pour constater la présence de l'acide iodique dans des sels solides ou dans des dissolutions, on utilise la facile décomposition des iodates par l'acide sulfureux. Le sel proposé étant dissous, ou mis en suspension dans l'eau, on ajoute à la liqueur une petite quantité d'amidon, et on verse peu à peu une dissolution d'acide sulfureux; l'acide iodique est décomposé, et l'iode mis en liberté se combine avec l'amidon; il faut éviter d'employer un trop grand excès d'acide sulfureux, parce qu'il pourrait se former de l'acide iodhydrique, et on n'obtiendrait pas aussi nettement la coloration bleue de l'amidon.

DOSAGE DE L'ACIDE IODIQUE. — Il n'est utile de faire le dosage de l'acide iodique que pour déterminer la composition des iodates; nous supposons qu'il s'agit d'un iodate alcalin.

On peut obtenir un dosage approché en précipitant l'acide iodique par l'azotate d'argent, et en pesant l'iodate d'argent desséché à 100 degrés; mais on n'atteint pas ainsi une exactitude suffisante, parce que l'iodate d'argent n'est pas tout à fait insoluble, et qu'il s'en dissout une quantité appréciable dans les lavages prolongés, que nécessite la présence des sels alcalins dans la dissolution. Il vaut mieux évaluer l'acide iodique par la méthode que nous avons exposée pour les acides oxygénés du chlore et du brome.

On traite le sel proposé par l'acide chlorhydrique, on chauffe assez fortement pour que le chlore et l'iode soient entièrement expulsés de la fiole dans laquelle on opère; on les reçoit dans une dissolution d'acide sulfureux, contenant du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique. Le chlore et l'iode passent à l'état d'hydracides, en transformant en acide sulfurique une quantité correspondante d'acide sulfureux; il se dépose du sulfate de baryte, dont le poids permet de calculer la proportion de l'acide iodique, décomposé par l'acide chlorhydrique. $6\text{SO}^3, \text{BaO}$ répondent à I^{O}^3 ; 100 de sulfate de baryte, à 23,85 d'acide iodique.

ACIDE HYPERIODIQUE. I^{O}^7 .

L'acide hyperiodique contient :

Iode.....	69,58
Oxygène.....	50,62
	<hr/>
	100,00

L'acide hyperiodique est un peu plus stable que l'acide iodique; chauffé avec ménagement, il abandonne une partie de son oxygène et se transforme en acide iodique; il est, du reste, comme ce dernier, soluble dans l'eau, et facilement décomposable par les hydracides, par l'acide sulfureux, par l'hydrogène sulfuré, et généralement par tous les corps qui ont de l'affinité pour l'oxygène.

HYPERIODATES. — L'acide hypériodique forme avec les bases deux séries de sels, les sels neutres qui se rapportent à la formule $IoO^7 + RO$; les sels basiques, dont la composition est en général $IoO^7 + 2RO$. On n'a examiné jusqu'ici que les hyperiodates de potasse, de soude et d'argent. Ils sont décomposés par la chaleur avec dégagement d'oxygène, à peu près avec la même facilité que les iodates correspondants.

Les hyperiodates alcalins sont solubles dans l'eau bouillante, et bien moins solubles à froid; l'hyperiodate bibasique de soude est même presque insoluble. L'hyperiodate neutre d'argent est jaune orangé; il se dissout dans l'acide azotique concentré, et même dans l'acide étendu à l'aide de la chaleur. Il est décomposé par l'eau, qui dissout la moitié de l'acide hyperiodique, et laisse insoluble l'hyperiodate bibasique. Ce sel se présente sous deux aspects différents, suivant qu'on emploie l'eau froide ou l'eau bouillante, pour la décomposition de l'hyperiodate neutre; l'eau froide laisse un résidu de couleur jaune, dont la composition est $2AgO + IoO^7 + 3Ho$; par l'eau bouillante on obtient un résidu brun foncé, qui contient seulement 1 équivalent d'eau, $2AgO + IoO^7 + Ho$.

Quand on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution d'hyperiodate alcalin, on obtient toujours un précipité d'hyperiodate basique d'argent; il se forme encore en présence de l'acide azotique étendu et à froid; il ne se produit pas quand la liqueur est très-acide, ou bien quand la liqueur, acidulée par l'acide azotique, est chauffée presque à l'ébullition. Le précipité obtenu dans les dissolutions presque neutres est d'un beau jaune quand on opère à froid, et d'un rouge brun très-foncé quand la dissolution est chauffée à 80 ou à 90 degrés. La couleur de ce précipité est à peu près le seul caractère simple qui permette de distinguer les hyperiodates des iodates.

Les hydracides, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré agissent sur les hyperiodates alcalins absolument comme sur les iodates ; on peut obtenir la coloration bleue de l'amidon en versant progressivement de l'acide sulfureux dans une dissolution d'hyperiodate de potasse ou de soude : on peut la produire également avec l'hyperiodate d'argent mis en suspension dans l'eau.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPERIODIQUE. — On évalue la proportion de l'acide hyperiodique par la méthode qui sert à déterminer l'acide iodique ; on décompose le sel proposé par l'acide chlorhydrique, on fait passer le chlore et l'iode qui en résultent dans une dissolution d'acide sulfureux, contenant du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique ; on pèse le sulfate de baryte qui est produit, et on calcule la proportion de l'acide cherché en admettant que 8 équivalents de sulfate de baryte répondent à 1 équivalent d'acide hyperiodique ; 100 de sulfate de baryte correspondent à 19,60 d'acide hyperiodique.

CHAPITRE XIV

BORE. B = 136,204.

Le bore a des affinités très-fortes pour un petit nombre de métalloïdes et de métaux ; il se combine directement avec l'oxygène, avec le chlore, avec le soufre ; on obtient facilement, et par des réactions peu complexes, le bore combiné avec l'azote, avec le fluor, et avec divers métaux.

Le composé le plus important à étudier est l'acide borique, qui existe en certaine abondance dans la nature, libre ou combiné avec la soude, et qui est employé dans l'industrie et dans les laboratoires.

Le sulfure de bore n'a pas d'autre propriété remarquable que sa décomposition instantanée dans l'eau.

Le chlorure de bore ne se présente jamais dans les analyses minérales ; il a, d'ailleurs, des propriétés fort analogues à celles du fluorure de bore. Nous donnerons quelques détails sur les caractères du fluorure, et sur ceux des combinaisons assez complexes qui renferment du fluor, du bore et des métaux ; les analyses de ces composés ne peuvent pas être faites avec exactitude, mais ils peuvent prendre naissance dans les analyses de plusieurs minéraux ; il est utile de connaître leurs propriétés principales.

L'azoture de bore pourrait rendre de grands services pour le dosage du bore, en raison de son inaltérabilité ; cependant cette propriété n'a pas encore pu être utilisée dans les analyses.

Les borures métalliques ont été peu étudiés, et nous n'aurons pas à nous en occuper.

L'acide borique se trouve principalement en Toscane, en dissolution dans les eaux de petits lacs, ou déposé sous forme de masses cristallines sur les parois des fentes que traversent les fumaroles. La soude boratée, ou borax, se trouve en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Inde, de la Tartarie, de l'Amérique du Sud, de Ceylan, etc. Enfin, l'acide borique existe en proportion très-faible dans plusieurs silicates.

Chalumeau. — Tous les corps contenant du bore présentent au chalumeau le caractère suivant : la matière proposée étant mélangée avec 4 parties d'un flux, composé de 1 partie de spath fluor bien pur et de 4 parties 1/2 de bisulfate de potasse, est chauffée au bout du fil de platine, et, dans la partie bleue de la flamme du chalumeau. Au moment où le mélange entre en fusion, on voit apparaître une couleur verte à l'extrémité de la flamme. Cette coloration est due au fluorure de bore ; et comme ce composé est rapidement volatilisé, la couleur verte ne persiste que pendant un temps très-court.

L'expérience est très-délicate ; elle exige une grande attention et l'habitude du chalumeau ; on ne doit tenter cette recherche qu'après s'être assuré que la substance proposée ne renferme aucun corps, autre que le bore, capable de colorer la flamme en vert. En outre, la coloration très-fugitive, que produisent de petites quantités de bore, est très-difficile à distinguer quand la substance renferme des corps qui donnent à la flamme du chalumeau une coloration différente un peu intense, par exemple : la soude qui colore en jaune ; les matières organiques, qui, sous l'action du bisulfate, produisent des carbures d'hydrogène, qui rendent la flamme blanche et très-brillante.

En raison de ces difficultés, qui sont d'autant plus grandes qu'on ne peut opérer que sur un poids très-faible de la substance proposée, on préfère en général chercher à constater la présence du bore par voie humide par la coloration verte que plusieurs de ses composés, notamment l'acide borique, le chlorure et le fluorure de bore, communiquent à la flamme de l'alcool.

§ 1. — Acide borique. B_2O_3 .

La composition de l'acide borique est la suivante :

Bore.....	51,22
Oxygène.....	68,78
	<hr/>
	100,00

L'acide borique est fusible au rouge, et notablement volatil, sans être cependant distillable ; on ne peut le fondre, même dans un creuset fermé, sans en perdre une quantité très-appreciable. Il est peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble dans l'eau bouil-

lante ; la dissolution, saturée à 100 degrés, donne facilement des cristaux par refroidissement ; quand on évapore la dissolution, les vapeurs de l'eau entraînent une proportion assez forte de l'acide. La volatilisation partielle à une température élevée, l'entraînement par les vapeurs pendant l'évaporation, se retrouvent dans presque tous les composés de l'acide borique, et introduisent de graves difficultés dans les analyses.

L'acide borique ne se comporte jamais ni comme oxydant, ni comme réductif.

BORATES. — L'acide borique forme avec les bases deux séries de sels ; ceux qui sont considérés comme neutres contiennent 1 équivalent de base pour 1 équivalent d'acide ; ils sont représentés par la formule $\text{BO}^3 + \text{RO}$; on obtient plus facilement, au moins avec les alcalis, des borates qui contiennent deux fois plus d'acide, et qui se rapportent à la formule $2\text{BO}^3 + \text{RO} + \text{Ag}$. Cette dernière composition est celle du borate ordinaire de soude, du *borax*, le seul de tous les borates qui soit employé dans l'industrie et dans les laboratoires.

Les borates alcalins sont à peu près seuls complètement solubles dans l'eau ; presque tous les autres le sont extrêmement peu, mais aucun d'eux n'est absolument insoluble ; ils se dissolvent tous dans les acides étendus et dans un grand nombre de dissolutions salines ; ils sont facilement décomposés par les carbonates alcalins. On ne peut utiliser l'insolubilité d'aucun borate pour la séparation et pour le dosage de l'acide.

Les borates alcalins, mis en présence des divers sels, alcalins, terreux, et métalliques, dissous dans l'eau, produisent des précipités dont il est utile de connaître les caractères principaux ; nous supposons d'abord qu'on emploie le borate ordinaire de soude, nous indiquerons en même temps les différences que présente l'action du borate neutre.

Sels de baryte et de chaux. — Avec les sels neutres de baryte et de chaux on obtient des précipités blancs, de borates de baryte ou de chaux, entièrement solubles dans une très-grande quantité d'eau ; plus facilement dissous par un grand nombre de dissolutions salines, principalement par les sels de baryte et de chaux ; ils ne se produisent pas dans les liqueurs étendues et dans les liqueurs un peu concentrées, acidulées par les acides minéraux

ou organiques. Le borate neutre se comporte à très-peu près de la même manière; les précipités sont cependant un peu moins solubles dans l'eau.

Sels de magnésie. — Avec le sulfate de magnésie il ne se produit à froid aucun précipité, surtout quand le sel de magnésie est employé en excès; en portant la liqueur à l'ébullition, on fait apparaître un trouble blanc, qui disparaît entièrement par le refroidissement. Le borate neutre de soude donne un précipité blanc de borate de magnésie, qui disparaît rapidement, soit dans une grande quantité d'eau, soit dans un excès de sulfate de magnésie, soit dans les acides.

Sulfate de manganèse. — Avec le sulfate de manganèse on obtient un précipité jaune de borate de manganèse, très-peu soluble dans un excès de sel de manganèse, très-soluble, au contraire, dans le sel ammoniac et dans les acides étendus. Le borate neutre produit la même réaction.

Sels divers. — Avec les sels de zinc, de cobalt, de nickel, les deux borates de soude donnent des précipités, blanc, rose, vert, qui se dissolvent en totalité dans un excès de la dissolution métallique et dans les acides; mais il n'est pas facile de les faire disparaître entièrement par l'eau seule.

Sels de peroxyde de fer. — Avec les sels de peroxyde de fer le borax et le borate neutre de soude produisent des précipités jaunâtres de borate de peroxyde de fer, entièrement soluble dans un excès de sel de fer, et devenant brun par l'ébullition. Quand on verse de l'ammoniaque dans une liqueur acide contenant du peroxyde de fer et de l'acide borique, le peroxyde de fer entraîne, en se précipitant, la majeure partie, mais jamais la totalité de l'acide borique.

Azotate de plomb. — Avec l'azotate de plomb le borax donne un précipité blanc, qui se rassemble rapidement; il contient tout l'acide borique quand le sel de plomb est en quantité strictement suffisante pour former du borate de plomb; le précipité disparaît en partie quand on ajoute un excès d'azotate de plomb, surtout quand on fait chauffer; il se dissout rapidement dans les acides, même dans l'acide acétique. Si on ajoute du carbonate d'ammoniaque à la liqueur, tout le plomb est à l'état de carbonate insoluble; tout l'acide borique se trouve dans la dissolution.

Azotate d'argent. — Avec l'azotate d'argent les deux borates

de soude se comportent un peu différemment ; ces actions méritent d'être examinées avec soin , parce qu'elles fournissent des indications curieuses relativement à l'action de l'eau sur les borates alcalins.

Quand on verse dans une dissolution un peu concentrée d'azotate d'argent une dissolution également concentrée de borax, il se produit un précipité blanc de borate neutre d'argent, soluble dans une grande quantité d'eau, bien plus facilement soluble dans l'ammoniaque, dans le sel ammoniac, dans l'acide azotique étendu. Si, au contraire, on emploie pour la réaction une dissolution très-étendue de borax, il se produit un précipité brun, qui reste longtemps en suspension dans la liqueur, et qui ne renferme pas d'acide borique ; c'est de l'oxyde d'argent hydraté, identique par son aspect et par ses propriétés avec celui qu'aurait produit une dissolution étendue de soude caustique ; il est un peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux et dans l'acide azotique. Le borate de potasse, de composition analogue à celle du borax, se comporte de la même manière ; mais le borate d'ammoniaque donne toujours un précipité blanc de borate d'argent, facilement soluble dans une grande quantité d'eau.

Le borate neutre de soude, en dissolution concentrée, donne avec l'azotate d'argent un précipité brun, qui se rassemble assez rapidement ; quand on le traite par une grande quantité d'eau, on en dissout une partie ; le résidu est brun et ne contient que de l'oxyde d'argent ; en évaporant la liqueur aqueuse, on en sépare du borate d'argent. Le précipité donné par la dissolution concentrée de borate neutre de soude est par conséquent un mélange de borate d'argent et d'oxyde d'argent hydraté. Une dissolution très-étendue de borate neutre alcalin ne donne qu'un précipité brun d'oxyde d'argent, très-peu soluble dans l'eau, et restant très-longtemps en suspension dans la liqueur. Le borate neutre de potasse se comporte absolument de la même manière.

Pour expliquer ces réactions, si variables avec le degré de concentration du borate alcalin, il faut admettre que l'eau en grand excès décompose le sel, et qu'elle enlève une partie de l'alcali à l'acide borique ; la dissolution concentrée des borates, $2\text{BO}^3 + \text{RO}$, renferme ces composés inaltérés ; le précipité formé dans l'azotate d'argent est du borate neutre, probablement parce que le borate correspondant aux sels alcalins se divise en borate neutre

insoluble et en borate plus acide qui reste dissous. La décomposition des borates de potasse et de soude par l'eau n'a lieu que lorsque l'eau est en énorme excès relativement à l'acide borique; la dissolution très-étendue contient du borate très-acide et une certaine quantité de l'alcali à l'état d'hydrate; cette dissolution ne peut précipiter que de l'hydrate d'argent, puisque le borate acide d'argent est soluble. Les borates neutres sont plus facilement décomposés par l'eau que le borax et le borate de potasse correspondant; leurs dissolutions concentrées contiennent déjà une certaine quantité d'alcali combiné avec l'eau; elles se comportent avec l'azotate d'argent comme des mélanges d'alcalis hydratés et de borates, $2\text{BO}^3 + \text{RO}$. Dans leurs dissolutions très-étendues l'acide borique n'est plus combiné avec les alcalis qu'à l'état de borates très-acides, qui ne peuvent donner aucun précipité avec le sel d'argent.

Il est bon d'observer que le degré de concentration de l'azotate d'argent n'a aucune influence sur les réactions précédentes; les variations observées dans la nature des précipités dépendent exclusivement des différences que présentent les dissolutions de borates, sous le rapport de l'état de combinaison de l'acide borique et des alcalis.

Azotate d'oxydure de mercure. — Avec l'azotate d'oxydure de mercure le borax se comporte tout à fait comme avec le sel d'argent; si le borate est en dissolution concentrée, on obtient un précipité brun jaunâtre, de borate d'oxydure de mercure, entièrement soluble dans une très-grande quantité d'eau; les dissolutions très-étendues de borax produisent au contraire un précipité gris noir, analogue à celui que donnerait la soude caustique, dissoute dans une très-forte proportion d'eau. Le borate neutre, en dissolution concentrée, donne encore un précipité brun jaunâtre; mais il n'est pas entièrement soluble dans l'eau; la partie qui se dissout est du borate d'oxydure de mercure; la partie indissoute est de l'oxydure; la dissolution très-étendue de borate neutre donne un précipité gris presque noir, insoluble dans l'eau, et ne contenant pas d'acide borique.

Chlorure de mercure. — Avec le chlorure de mercure les deux borates de soude donnent un précipité d'un brun rouge, insoluble dans l'eau et dans un excès de borates; il ne contient pas d'acide borique, et paraît être un oxychlorure de mercure.

CARACTÈRE DISTINCTIF.—Aucune des réactions que nous venons d'exposer ne peut servir pour le dosage de l'acide borique ; aucune d'elles ne peut même être considérée comme suffisamment caractéristique ; les plus remarquables, celles de l'azotate d'argent, ne sont nettes que dans un cas trop particulier, quand la dissolution proposée ne renferme pas d'alcali libre, et ne contient pas d'autre acide que l'acide borique.

Le véritable et le seul caractère distinctif des borates est la couleur verte que l'acide borique, isolé de ses combinaisons, communique à la flamme de l'alcool. On opère de la manière suivante :

La substance dans laquelle on veut constater la présence de l'acide borique, porphyrisée ou tout au moins pulvérisée, est placée dans une capsule en porcelaine, et imprégnée d'une petite quantité d'acide sulfurique de force moyenne. On fait chauffer pendant quelques minutes, afin de compléter plus sûrement l'action de l'acide sulfurique sur les borates ; on laisse refroidir et on ajoute un volume d'alcool ordinaire égal à cinq ou six fois celui des matières, solides et liquides, que contient déjà la capsule. On laisse l'alcool en contact avec ces matières pendant une heure ou deux, et on a le soin d'agiter de temps en temps avec une baguette de verre. L'acide borique, isolé par l'acide sulfurique, est alors en dissolution dans la liqueur alcoolique ; on allume l'alcool, et on agite de temps en temps le liquide ; si la matière proposée contient de l'acide borique en quantité un peu forte, on voit se produire dans la flamme une coloration verte très-prononcée, surtout à l'extrémité ; quand, au contraire, la quantité d'acide borique est faible, la couleur verte ne se manifeste que par de petites languettes, qui ne sont sensibles qu'au moment où on agite, et principalement lorsque la majeure partie de l'alcool est déjà brûlée.

Ce caractère est très-sensible, mais en même temps il est très-délicat ; un trop grand excès d'acide sulfurique empêche de distinguer la coloration verte, parce qu'il se produit des carbures d'hydrogène, qui brûlent avec une flamme très-brillante ; l'habitude d'appliquer le procédé peut seule indiquer dans quelles limites il convient d'employer cet acide. Les borates eux-mêmes ne colorant pas la flamme, l'addition préalable d'un acide est de toute nécessité ; l'acide sulfurique est celui de tous qui donne les meilleurs résultats ; avec les acides phosphorique, azotique, citrique, tartrique, etc., on n'obtiendrait pas une coloration verte

appréciable ; ces acides diminuent même beaucoup l'intensité de la couleur verte, quand ils existent dans les substances qu'on traite par l'acide sulfurique et l'alcool.

Il est impossible d'opérer sur des dissolutions salines, à moins qu'elles ne soient extrêmement concentrées ; aux liqueurs un peu étendues il faudrait ajouter un très-grand excès d'alcool, la combustion durerait très-longtemps ; l'alcool n'enlèverait pas la totalité de l'acide borique à l'eau, et de plus l'intensité de la coloration, à chaque instant, serait en raison inverse du volume de l'alcool et de la durée de la combustion. On donne, au contraire, le maximum de densibilité au caractère dont nous nous occupons, en employant aussi peu d'acide sulfurique qu'il est nécessaire pour la décomposition complète des borates, et la quantité d'alcool strictement suffisante pour dissoudre l'acide borique mis en liberté.

La coloration verte de la flamme de l'alcool cesse d'être le caractère distinctif de la présence de l'acide borique quand la substance proposée renferme des sels de cuivre, du chlorure de barium, des chlorures alcalins, des bromures, des iodures, et en général des matières capables de donner une coloration verte à la flamme de l'alcool, dans les conditions où l'expérience doit être faite. Pour de pareilles substances il est souvent impossible de constater la présence de l'acide borique.

DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE.

La détermination à peu près exacte de l'acide borique ne peut être faite que dans un petit nombre de cas particuliers, et presque toujours il faut évaluer cet acide par différence. Nous indiquerons de quelle manière on peut opérer dans les trois cas suivants : acide borique en dissolution dans l'eau ; borates anhydres ; borates hydratés. Nous présenterons ensuite quelques observations sur les difficultés très-grandes qu'offre l'évaluation de l'acide borique dans les dissolutions complexes qui contiennent de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

ACIDE BORIQUE EN DISSOLUTION. — On peut doser l'acide borique en suivant la marche que nous avons indiquée dans le chapitre II : on met dans la dissolution proposée un excès d'oxyde de plomb hydraté, desséché aussi doucement que possible, et contenant un poids déterminé, P, d'oxyde de plomb anhydre ; on agite de

temps en temps afin de mettre l'oxyde métallique en contact avec l'acide ; la combinaison se fait avec une grande lenteur, et on ne peut reconnaître à aucun signe certain à quel moment la totalité de l'acide borique a passé à l'état de borate de plomb. Après vingt-quatre ou même quarante-huit heures de contact, on évapore peu à peu la liqueur ; on termine l'évaporation dans un creuset de porcelaine, taré ou pesé d'avance ; on chauffe le résidu jusqu'à fusion ; on laisse refroidir et on pèse. La différence entre le poids obtenu et celui du creuset est égale au poids P' de l'oxyde de plomb anhydre, plus celui de l'acide borique ; $P' - P$ représente la proportion cherchée de l'acide borique. On peut admettre que le borate de plomb, en présence d'un assez grand excès d'oxyde de plomb, ne laisse pas entraîner et volatiliser une partie de son acide, pendant l'évaporation et pendant la calcination. Le dosage est donc à peu près exact quand on est parvenu à combiner tout l'acide avec l'oxyde de plomb, avant le commencement de l'évaporation ; c'est là que se trouve la difficulté principale du dosage, car l'oxyde de plomb, même à l'état d'hydrate, n'absorbe l'acide borique que très-lentement.

On n'obtiendrait aucun résultat satisfaisant en employant la litharge porphyrisée ; elle est à peu près sans action sur l'acide borique en dissolution ; une grande partie de l'acide serait entraînée par les vapeurs d'eau pendant l'évaporation ; une autre partie serait volatilisée pendant la calcination, avant que l'oxyde de plomb ait pu se combiner avec l'acide.

L'oxyde de plomb hydraté est d'ailleurs le seul oxyde qui puisse être employé commodément pour empêcher la volatilisation de l'acide borique. Les alcalis ne peuvent conduire à aucun résultat commode et certain ; en effet, on réussirait bien plus certainement à combiner l'acide avec la soude ou avec la potasse, on pourrait même connaître assez exactement la quantité de l'alcali en mettant dans la dissolution de l'acide borique un poids déterminé de carbonate, de potasse ou de soude ; on n'aurait pas à craindre de pertes appréciables pendant l'évaporation, et pendant la calcination, faite à une température assez élevée pour expulser la totalité de l'eau ; mais la matière fondue étant un mélange de carbonate et de borate alcalins, dans lequel on connaît seulement le poids de l'alcali, il faudrait encore faire le dosage de l'acide carbonique, pour arriver à la détermination de l'acide borique.

BORATES ANHYDRES. — On peut évaluer assez exactement l'acide borique dans les borates anhydres en dosant toutes les bases, et en prenant pour la proportion de l'acide borique la différence entre le poids de la matière mise en opération et la somme des poids des bases dosées. Il n'est permis d'opérer ainsi que lorsqu'on est bien certain de l'absence de tout corps autre que l'acide borique et les bases.

Pour doser les oxydes combinés avec l'acide borique, il faut généralement expulser cet acide à l'aide de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique; la substance proposée, porphyrisée, est placée avec de l'eau dans une capsule de platine, sous une cheminée tirant parfaitement; on fait arriver de l'acide fluorhydrique pendant une heure, ou plus même si on opère sur un poids un peu considérable de borates; pendant ce temps on agite très-fréquemment avec une spatule de platine, que l'on saisit avec une longue pince. On verse ensuite dans la capsule un petit excès d'acide sulfurique, en prenant de grandes précautions pour que les mains ne puissent être atteintes par l'acide fluorhydrique. On chauffe doucement, et enfin on évapore lentement jusqu'à siccité. Comme il faut élever la température au rouge sombre pour dessécher complètement les sulfates, on est certain de volatiliser la totalité du bore à l'état de fluorure de bore; tous les oxydes restent dans la capsule à l'état de sulfates. Il faut une grande habitude pour conduire convenablement cette évaporation à sec, et surtout élever très-progressivement la température; quand on veut aller un peu trop vite on perd une portion appréciable des sulfates, soit par entraînement par les vapeurs d'acide sulfurique, soit par projections.

Nous n'exposerons pas ici les procédés de dosage des bases dans les sulfates, nous dirons seulement que la présence de l'acide sulfurique est quelquefois une cause de difficultés, et qu'il n'est pas toujours possible d'obtenir une grande exactitude dans les déterminations. Toutes les erreurs commises se reportent sur l'acide borique, évalué par différence.

Lorsque les métaux contenus dans les borates sont précipitables par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfurique, ou par quelques autres réactifs, de leurs dissolutions dans les acides, on peut éviter l'emploi de l'acide fluorhydrique, et séparer les oxydes d'une manière plus simple. Ainsi, par exemple, les borates de ba-

ryte et de strontiane étant dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, les bases peuvent être précipitées par l'acide sulfurique, les deux sulfates de baryte et de strontiane donnent immédiatement les dosages des bases ; ainsi encore, les borates de cuivre et de plomb peuvent être dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, et les métaux précipités à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré ; les deux sulfures conduisent aisément à la détermination exacte des oxydes.

Il est encore possible de se dispenser d'une attaque à l'acide fluorhydrique en décomposant les borates par fusion avec les carbonates alcalins ; en traitant par l'eau la matière fondue, on dissout tout l'acide borique, on laisse insolubles les oxydes, libres ou combinés avec l'acide carbonique, et se prêtant plus facilement aux dosages que les sulfates.

Aucune de ces méthodes de décomposition des borates ne permet de doser l'acide borique lui-même ; elles ont toutes pour but spécial la séparation de l'acide borique ; elles ne permettent de faire que le dosage des bases combinées avec cet acide.

BORATES HYDRATÉS OU EN DISSOLUTION. — Dans l'analyse des borates naturels ou artificiels, contenant de l'eau, et dans celle des dissolutions des borates alcalins, on se trouve en présence d'une grave difficulté, la détermination de l'eau ou la pesée des borates anhydres. Presque tous les borates hydratés perdent une portion appréciable de leur acide borique quand on les calcine pour leur enlever l'eau ; la perte d'acide borique est encore bien plus forte quand on évapore les dissolutions étendues de borates alcalins.

Il n'est possible d'empêcher la volatilisation de l'acide borique qu'en le mettant en présence d'un excès considérable d'une base forte, et de plus capable de se combiner avec lui à une température très-peu élevée ; les alcalis seuls remplissent cette première condition. Il faut, en outre, qu'on sache exactement le poids exact de la base employée, afin qu'on puisse conclure du poids de la matière calcinée la proportion des borates anhydres ; les alcalis hydratés ont pour l'eau une trop grande affinité, on ne peut pas les peser avec exactitude ; de plus, ils sont assez volatils, et ils attaquent trop facilement les vases de platine et de porcelaine ; ils sont donc d'un emploi peu commode.

Les carbonates alcalins remplissent à peu près toutes les condi-

tions ; ils ne sont pas sensiblement volatils , au moins à la température à laquelle il faut porter les borates pour expulser l'eau ; ils cèdent assez aisément une partie de leur base à l'acide borique, et s'opposent assez bien à son entraînement pendant l'évaporation, et à sa volatilisation pendant la calcination ; ils peuvent être pesés avec assez d'exactitude ; ce sont ces carbonates qu'il convient d'employer.

Pour déterminer la proportion de borate anhydre et celle de l'eau dans un borate hydraté, on opère de la manière suivante. On pèse 2 ou 3 grammes du borate proposé, pulvérisé, ou mieux encore porphyrisé ; on le met en suspension dans une dissolution très-concentrée de carbonate de soude, contenant un poids déterminé, de 7 à 8 grammes, de carbonate pur et sec. On évapore lentement jusqu'à siccité, on chauffe ensuite dans un creuset, taré ou pesé d'avance, en terminant la calcination un peu au-dessous du rouge sombre. On pèse après refroidissement ; du poids obtenu on retranche le poids du creuset et le poids du carbonate de soude employé ; la différence donne approximativement la proportion cherchée du borate anhydre.

On s'expose cependant à une erreur d'une certaine gravité ; le carbonate alcalin ne peut agir avec efficacité, pour retenir l'acide borique, que par la combinaison d'une partie de l'alcali avec cet acide ; il doit donc y avoir décomposition partielle du carbonate, et perte d'une portion de l'acide carbonique ; il est donc nécessaire de doser l'acide carbonique dans la matière calcinée ; on calcule ensuite la proportion du borate anhydre, en retranchant du poids de la matière calcinée :

1° Le poids de la soude contenue dans le carbonate alcalin employé ;

2° L'acide carbonique déterminé par un dosage spécial.

La proportion d'eau contenue dans le borate hydraté est évaluée par différence.

Lorsqu'il s'agit d'une dissolution de borates alcalins, on doit encore opérer de la même manière ; on ajoute à la liqueur un poids déterminé de carbonate de soude pur et sec ; on chauffe très-doucement pendant plusieurs heures ; on évapore lentement à sec, et on calcine au rouge sombre le résidu de l'évaporation ; on détermine le poids de la matière calcinée, et on fait le dosage de l'acide carbonique. On obtient ainsi tous les éléments néces-

saires pour calculer la proportion des borates anhydres que contient la dissolution proposée.

Cette première détermination étant faite, il reste à doser les bases, en opérant sur une nouvelle quantité des borates ou de la dissolution, et en suivant la marche précédemment indiquée : ensuite on calcule l'acide borique par différence. Le résultat obtenu pour l'acide borique ne peut pas être exact, il est tout au plus approché ; toutes les erreurs commises dans les déterminations de l'eau et des bases se reportent en entier sur l'acide borique.

ACIDE BORIQUE ET ACIDE SULFURIQUE. — L'analyse d'une dissolution, contenant des sulfates et des borates alcalins, peut être faite à peu près comme nous venons de l'indiquer pour une liqueur qui renferme seulement des borates alcalins.

Dans une première expérience on détermine la proportion des sels anhydres, en évaporant à sec un certain volume de la dissolution, après lui avoir ajouté un poids connu de carbonate de soude pur ; on pèse le résidu de l'évaporation, calciné au rouge sombre, et pour plus d'exactitude on dose l'acide carbonique qu'il contient.

Dans une seconde expérience on dose l'acide sulfurique ; on acidifie la dissolution par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, on purifie et on pèse le sulfate de baryte. Les opérations se font comme si la liqueur ne renfermait pas d'acide borique, et le dosage de l'acide sulfurique peut, en général, être obtenu très-exact.

Il faut, enfin, une troisième expérience pour doser les bases. On expulse l'acide borique par l'acide fluorhydrique et par l'évaporation à sec avec l'acide sulfurique ; on fait ensuite sur le résidu les opérations nécessaires pour la séparation et le dosage des bases.

L'acide borique est déterminé par différence.

ACIDE BORIQUE ET ACIDE PHOSPHORIQUE. — Lorsqu'une dissolution de sels alcalins contient de l'acide borique, de l'acide phosphorique et de l'acide carbonique, il faut, pour l'analyser, suivre encore la même marche ; mais il est nécessaire de doser, en outre, l'acide carbonique dans une opération spéciale. La série des expériences est la suivante :

Première expérience. — On dose l'acide carbonique par l'une des méthodes que nous avons exposées dans le chapitre iii ; celle

qui convient le mieux au cas spécial qui nous occupe est la décomposition des carbonates par l'acide chlorhydrique, et l'absorption de l'acide carbonique par une dissolution ammoniacale de chlorure de barium.

Deuxième expérience. — On détermine la somme des poids des sels anhydres contenus en dissolution en évaporant lentement à sec, avec addition d'un poids connu de carbonate de soude (dans le cas où la liqueur ne renferme pas elle-même une proportion suffisante de carbonates alcalins) et par calcination du résidu à une température peu supérieure au rouge sombre. Il est, en tout cas, nécessaire de faire le dosage de l'acide carbonique dans la matière calcinée, afin d'obtenir avec plus d'exactitude la proportion des sels anhydres.

Troisième expérience. — Pour doser l'acide phosphorique et les alcalis, on opère comme si la dissolution ne contenait pas d'acide borique; on ajoute de l'azotate de plomb en excès; il se forme un précipité blanc de phosphate et de carbonate de plomb, qui entraîne peut-être du borate de plomb; la majeure partie de l'acide borique reste dans la liqueur avec les alcalis et l'excès d'azotate de plomb. Dans le précipité on doit chercher à doser seulement l'acide phosphorique; dans la liqueur on détermine seulement les alcalis.

On met le précipité en suspension dans l'eau, dans une grande capsule de platine, et on le dissout par l'acide azotique, en ayant soin d'ajouter peu à peu l'acide, afin d'éviter les projections que produirait un dégagement trop rapide de l'acide carbonique. On verse ensuite assez d'acide sulfurique pour saturer tout l'oxyde de plomb; on évapore doucement jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé; on ajoute ensuite un peu d'eau froide, et on fait arriver de l'acide fluorhydrique. Après avoir laissé cet acide agir pendant quelque temps, on évapore de nouveau, on pousse l'évaporation jusqu'à sec; on laisse refroidir et on traite par l'alcool. Le sulfate de plomb reste insoluble, l'acide phosphorique se trouve dans la liqueur alcoolique avec un très-petit excès d'acide sulfurique: on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésic, avec les précautions indiquées dans le chapitre ix. Ce dosage est nécessairement peu exact; une partie de l'acide phosphorique est volatilisée pendant l'évaporation de la liqueur sulfurique; cette évaporation est cependant nécessaire pour l'expul-

Précipité.

sion complète de l'acide borique, entraîné dans la précipitation du phosphate et du carbonate de plomb.

On parvient à éviter la perte d'acide phosphorique que nous venons de signaler, en suivant une marche différente pour la séparation de cet acide. La dissolution proposée est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et traitée par le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque ; il ne se forme aucun précipité ; l'excès d'acide est ensuite saturé par l'ammoniaque ; l'acide phosphorique se sépare alors à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et il n'entraîne dans sa précipitation qu'une quantité presque négligeable de borate de magnésie.

On filtre douze heures environ après avoir versé les réactifs, et on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie. Quand on a l'habitude d'appliquer cette méthode, on obtient un dosage plus exact que celui donné par le premier procédé. Il faut alors faire une quatrième expérience pour le dosage des alcalis, précipiter l'acide phosphorique par l'azotate de plomb, et chercher les alcalis dans la liqueur qui renferme l'azotate de plomb en excès et la plus grande partie de l'acide borique.

Liqueur. On précipite le plomb à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, employé en grand excès ; on sépare le sulfure par filtration, on chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré, et pour rassembler le soufre ; on filtre de nouveau. On ajoute un petit excès d'acide sulfurique à la liqueur, nécessairement très-étendue à la suite des deux lavages des filtres : on évapore la plus grande partie de l'eau, ce qui n'entraîne aucune perte appréciable d'alcalis à cause de l'excès d'acide sulfurique. On fait passer la liqueur dans une capsule de platine, et on chasse l'acide borique par l'acide fluorhydrique, l'évaporation à sec et la calcination du résidu. Il ne reste plus que les sulfates alcalins, sur lesquels on opère les dosages des alcalis.

Comparant ensuite les résultats de ces diverses expériences, on évalue l'acide borique par différence. Sa détermination est peu exacte, puisque le résultat obtenu est entaché de toutes les erreurs commises dans les différentes opérations. On peut compter sur une approximation quand la quantité absolue de l'acide borique est un peu considérable. On est, au contraire, dans la plus complète incertitude lorsqu'il s'agit d'évaluer de très-petites quantités d'acide borique ; dans ce cas, en effet, les erreurs commises dans

les divers dosages, et principalement dans celui de l'acide phosphorique, sont de même ordre, ou même plus grandes que le poids de l'acide qui est évalué par différence.

On n'a proposé jusqu'ici aucun procédé qui permette de déterminer avec quelque approximation de faibles proportions d'acide borique, contenu dans des substances minérales de composition un peu complexe. On ne voit même, dans l'état actuel de la science, que l'azoture de bore, qui possède une insolubilité assez absolue dans les réactifs les plus ordinaires, pour être utilisé dans le dosage du bore; cet azoture prend facilement naissance, mais on ne sait pas encore de quelle manière il faudrait opérer pour transformer la totalité de l'acide borique en cette combinaison azotée, insoluble et peu altérable.

BORATES ET FLUORURES. — On a constaté dans un certain nombre de silicates la présence de borates et de fluorures; on cherche ordinairement à évaluer le fluor et l'acide borique dans une opération séparée, conduite à peu près comme nous l'avons indiqué précédemment pour la recherche du fluor tout seul (chapitre x). On fond au creuset de platine le silicate mélangé avec 4 à 5 parties de carbonate de soude pur; on reprend par l'eau; on précipite la majeure partie de la silice et toute l'alumine, en saturant d'abord l'alcali du carbonate alcalin par l'acide azotique, en ajoutant ensuite du carbonate d'ammoniaque, et en laissant chaque fois la liqueur très-étendue en repos pendant plusieurs jours. Après séparation de la silice, on a pour la détermination du fluor et de l'acide borique une dissolution très-étendue, contenant ces deux corps à l'état de sels alcalins, et renfermant, en outre, une énorme proportion de divers sels, alcalins et ammoniacaux.

On précipite le fluor par l'azotate de chaux, employé en certain excès; on peut admettre que l'acide borique reste à peu près en totalité dans la dissolution, le borate de chaux étant très-soluble dans un excès d'azotate de chaux; cela est probablement vrai dans le cas que nous considérons maintenant, quand la quantité de l'acide borique est très-faible; mais, dans le cas contraire, il est possible que le précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux entraîne une certaine proportion de borate.

Le précipité bien lavé, séché à 100 degrés, est traité par l'acide acétique étendu et froid: cet acide dissout le carbonate

de chaux, et le borate de chaux dans le cas où le précipité en contient; le poids du fluorure de calcium donne donc pour le fluor un dosage, qui est plus ou moins exact suivant l'habileté de l'opérateur, mais dont l'exactitude n'est pas influencée d'une manière notable par la présence de l'acide borique.

Quant à la détermination de l'acide borique, il est de toute impossibilité d'obtenir même une approximation douteuse; tout ce qu'il est permis de tenter est de démontrer sa présence dans la liqueur qui renferme les sels de chaux, de soude et d'ammoniaque. On évapore cette liqueur presque jusqu'à siccité, après lui avoir ajouté un peu de carbonate de soude, afin de s'opposer à l'entraînement de l'acide borique pendant l'évaporation. On traite ensuite par l'acide sulfurique, par l'alcool, et on fait brûler ce dernier. Quand on constate la présence de l'acide borique par la coloration verte de la flamme, on peut quelquefois se faire une opinion sur la proportion relative de l'acide borique, c'est-à-dire reconnaître si la substance proposée renferme seulement des traces, ou bien une proportion appréciable de cet acide.

Observation. — La liqueur dans laquelle on cherche qualitativement l'acide borique contient de l'azotate de chaux, qui est décomposé par le carbonate de soude; on peut séparer le précipité par filtration avant d'évaporer la liqueur alcaline; le carbonate de chaux n'entraîne probablement pas de borate, en présence d'une liqueur aussi étendue et aussi chargée de sels alcalins. Le traitement par l'acide sulfurique du liquide, évaporé en consistance sirupeuse, présente alors moins de difficulté; la masse saline à traiter par l'alcool est moins considérable. Si on opère comme nous l'avons indiqué tout à l'heure, sans séparer le précipité de carbonate de chaux, il faut ajouter l'acide sulfurique avec beaucoup de précautions, et employer une plus grande quantité d'alcool pour dissoudre l'acide borique libre; la présence du sulfate de chaux, insoluble dans l'alcool, n'empêche pas la coloration verte de la flamme.

BORATES ET CHLORURES: — L'analyse des borates qui contiennent des chlorures peut être faite avec une certaine approximation. On détermine dans des expériences séparées la proportion de l'eau, celle du chlore, celle des bases; on calcule ensuite, par différence, la proportion de l'acide borique, en ayant soin de retrans-

cher du poids des oxydes la quantité d'oxygène qui répond au chlore.

Première expérience. — On met la substance proposée en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, contenant un poids déterminé de ce carbonate ; on évapore à sec, et on chauffe le résidu un peu au-dessus du rouge sombre ; on pèse après refroidissement, et on fait le dosage de l'acide carbonique dans la matière calcinée. Les résultats obtenus permettent de calculer la proportion des chlorures et des borates anhydres, contenus dans la substance proposée ; l'eau volatilisée est évaluée par différence. La présence des chlorures introduit une cause d'erreur dans cette détermination : les chlorures alcalins sont facilement entraînés par la vapeur d'eau pendant l'évaporation, et surtout pendant la calcination, même quand on ne dépasse pas le rouge sombre. On n'est pas du tout certain de les retenir par un excès de carbonate de soude. Cette cause d'erreur a peu d'influence sur l'évaluation de l'eau, mais la perte de chlorure, si faible qu'elle soit, s'ajoutant aux erreurs commises dans les autres expériences, contribue à rendre moins exacte encore la détermination de l'acide borique.

Deuxième expérience. — Le dosage du chlore ne présente aucune difficulté particulière ; en opérant dans une liqueur très-étendue, légèrement acidulée par l'acide azotique, l'azotate d'argent ne précipite que le chlore ; l'acide borique reste en entier dissous. Le chlorure d'argent doit être lavé, séché et pesé avec les précautions ordinaires.

Troisième expérience. — Pour doser les oxydes, on commence par expulser l'acide borique et l'acide chlorhydrique, en traitant la substance proposée par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

On soumet ensuite les sulfates aux opérations nécessaires pour la séparation et pour le dosage des bases.

On voit, d'après cela, que la présence des chlorures ne change pas notablement la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse des borates anhydres et hydratés : on a seulement pour la détermination de l'acide borique par différence une cause d'erreur de plus, la perte par volatilisation des chlorures dans la première expérience. Cette cause d'erreur n'existe pas quand les sels proposés sont anhydres.

§ 2. — Fluorure de bore. BF_3 .

Le fluorure de bore est gazeux et incolore ; il a pour l'eau une très-grande affinité, et forme avec elle un composé liquide, l'acide fluoborique, auquel on attribue la composition $3F/II + BO^3$; c'est lui qui est produit quand le fluorure de bore est mis en contact avec une petite quantité d'eau, et qui apparaît sous forme de fumées blanches quand le fluorure de bore se mélange avec l'air humide. En présence de l'eau en excès, ce composé laisse déposer un peu d'acide borique, et il produit une combinaison nouvelle, du fluorhydrate de fluorure de bore, que l'on appelle ordinairement l'acide hydrofluoborique, et dont on représente la composition par la formule $F/II + 3BF_3$.

Cet acide est indéfiniment soluble dans l'eau ; sa dissolution n'attaque ni le verre, ni la porcelaine ; elle se décompose quand on cherche à la concentrer, même à une température très-modérée, en laissant dégager de l'acide fluorhydrique ; il se reforme de l'acide fluoborique ($3F/II + BO^3$), qui se volatilise à une température un peu supérieure à 100 degrés.

L'acide sulfurique concentré décompose assez facilement l'acide hydrofluoborique, surtout à l'aide de la chaleur ; quand l'acide sulfurique est employé en grand excès, et quand on chauffe au-dessus de 100 degrés, on obtient principalement de l'acide fluorhydrique et du fluorure de bore ; il ne se forme que très-peu d'acide fluoborique.

COMBINAISONS AVEC LES BASES. — L'acide hydrofluoborique se combine directement avec la plupart des oxydes, et forme des composés qui peuvent être considérés comme des fluorures doubles, se rapportant à la formule $RF/ + 3BF_3$.

Le fluorure double de bore et de potassium est blanc, très-volumineux et gélatineux, bien moins transparent que le composé analogue formé par l'acide hydrofluosilicique ; il est à peu près insoluble dans l'eau froide, il se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, et s'en sépare par le refroidissement sans cristalliser. La formation de ce composé insoluble ne peut pas être utilisée dans les analyses pour séparer la potasse ou le bore ; il est trop gélatineux pour être lavé, et quand on cherche à le recueillir sur un filtre, il passe en partie à travers les pores du papier.

Le fluorure double de bore et de barium est également presque

insoluble dans l'eau froide, et à peine plus soluble dans l'eau bouillante ; il est moins gélatineux que le précédent ; on peut le recueillir sur un filtre après l'avoir laissé se rassembler pendant plusieurs heures.

Les autres fluorures doubles sont plus ou moins solubles dans l'eau, aussi l'acide hydrofluoborique ne produit-il aucun précipité dans la plupart des dissolutions salines étendues, à l'exception de celles de potasse et de baryte.

Les fluorures doubles sont tous décomposés par la chaleur, en fluorure de bore qui se volatilise, et en fluorures métalliques qui forment le produit fixe de la calcination ; toutefois, il faut chauffer très-fortement et très-longtemps pour obtenir la décomposition complète.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne paraissent exercer que peu d'action sur les fluorures doubles, au moins par voie humide. L'acide sulfurique concentré les décompose, au contraire, très-facilement à l'aide de la chaleur ; il transforme les fluorures des métaux en sulfates ; il se volatilise de l'acide fluorhydrique, du fluorure de bore, ou même de l'acide fluoborique.

Les fluorures doubles ne donnent, par eux-mêmes, aucune coloration à la flamme de l'alcool ; mais lorsqu'on les traite comme les borates, c'est-à-dire quand on les décompose préalablement par l'acide sulfurique à froid, avant de la mettre en contact avec l'alcool et de faire brûler ce liquide, le fluorure de bore et l'acide fluoborique, en se volatilisant, communiquent à la flamme une coloration verte très-sensible ; cette coloration et l'action exercée sur le verre, sous l'influence de l'acide sulfurique, sont les caractères distinctifs des fluorures doubles.

Nous n'indiquerons aucun procédé d'analyse pour les composés divers qui contiennent du bore et du fluor ; aucune des méthodes proposées jusqu'à présent ne peut conduire à des résultats convenables, et il vaut mieux ne pas en parler.

Les formules attribuées au fluorure de bore, à l'acide fluoborique, à l'acide hydrofluoborique et aux fluorures doubles, n'ont pas été déduites d'analyses exactes faites sur ces composés ; elles ont été proposées et adoptées comme représentant assez bien les réactions diverses connues jusqu'à présent.

CHAPITRE XV.

SILICIUM. $Si = 277,778$.

Le silicium a été jusqu'ici peu étudié, probablement à cause des difficultés qu'on éprouve à le préparer à l'état de pureté. Il paraît former avec l'oxygène deux composés : le protoxyde, encore peu connu, et l'acide silicique, qui se trouve en abondance dans la nature, libre ou combiné avec divers oxydes ; plusieurs chimistes représentent l'acide silicique par la formule SiO^2 ; nous avons conservé pour ce composé la formule SiO^3 , anciennement admise, d'après laquelle est calculé l'équivalent indiqué plus haut.

Le silicium forme, d'après quelques chimistes, avec l'hydrogène un composé gazeux, analogue à l'hydrogène phosphoré, et, comme ce dernier, quelquefois spontanément inflammable au contact de l'air ; il prend naissance dans diverses circonstances, notamment quand on traite les siliciures métalliques par un acide non oxydant. Ses propriétés sont fort peu étudiées, et nous signalons seulement son existence, parce que, dans l'analyse d'un certain nombre de substances minérales, on s'exposerait à des pertes notables de silicium, si on ne se rappelait pas les conditions dans lesquelles il peut se produire.

Le silicium forme avec l'azote un composé dont la formule n'a pas encore été bien établie ; il se décompose au contact de l'air à une température élevée, en donnant lieu à de l'acide silicique et très-probablement à de l'azote libre. L'azoture de silicium existe dans certaines fontes, et c'est à sa combustion partielle qu'on doit peut-être attribuer les houppes blanches de silice, qui se remarquent assez fréquemment dans les soufflures des gueuses de fonte.

Le silicium ne se combine avec le soufre que dans une seule proportion ; le sulfure ne se rencontre jamais dans les opérations

analytiques, et, pour ce motif, nous n'avons pas à l'examiner; sa propriété la plus saillante est de se décomposer presque immédiatement au contact de l'eau, avec production d'hydrogène sulfuré et d'acide silicique.

Les composés du silicium avec le chlore et avec le fluor possèdent des propriétés remarquables, nous étudierons seulement l'acide hydrofluosilicique, dont les caractères sont de nature à être utilisés dans quelques analyses.

Le silicium a certainement beaucoup d'affinité pour plusieurs métaux, l'aluminium, le fer, le cuivre, etc.; les silicures métalliques sont, en général, durs et cassants; leurs propriétés et leur composition sont très-imparfaitement connues, et nous ne pourrions dire que bien peu de chose à leur égard, dans les chapitres consacrés aux métaux.

Le silicium existe dans la nature en très-grande abondance, et seulement à l'état de combinaison avec l'oxygène; l'acide silicique libre constitue le quartz, qui se présente dans les conditions les plus diverses, cristallisé, cristallin ou compacte, soit comme matière de remplissage d'un grand nombre de filons, soit comme partie importante des terrains les plus divers. On le trouve encore sous un état moléculaire différent, formant des dépôts assez puissants de *silice*, qui pourrait être employée avec grand succès comme pouzzolane dans les constructions hydrauliques. L'acide silicique hydraté existe en dissolution dans les eaux minérales, il entre également dans la composition d'un grand nombre de matières organisées.

L'acide silicique combiné avec diverses bases, est aussi très-abondant; il forme des silicates simples ou multiples, anhydres et hydratés, qu'on rencontre dans la plupart des filons et des gîtes métallifères, dans tous les terrains, comme minéraux disséminés ou comme partie constituante des terrains eux-mêmes. Dans les usines métallurgiques, le traitement des minerais produit des laitiers, des scories, dont la composition présente la plus grande variété, mais qui sont toujours principalement composés de silicates.

CHALUMEAU. — On peut reconnaître assez facilement au chalumeau l'acide silicique et les silicates; les caractères principaux sont les suivants :

Acide silicique. — L'acide silicique, chauffé seul, n'éprouve aucune altération.

Avec la soude, et sur le charbon, il produit une perle parfaitement transparente ; il y a pendant l'expérience un bouillonnement très-fort, qui est dû au dégagement de l'eau et de l'acide carbonique de la soude. Il est possible d'obtenir une perle bien fondue en n'employant qu'une proportion très-faible de l'alcali : aucune des matières, qui, par leur aspect, pourraient être confondues avec l'acide silicique, ne peut se dissoudre aussi facilement dans une petite quantité de soude ; presque toutes restent en suspension dans l'alcali en fusion, ou bien ne forment une perle qu'en présence de l'alcali en excès.

Avec le borax, l'acide silicique fond avec une grande lenteur et ne se dissout entièrement que si on emploie un grand excès de réactif.

Avec le sel de phosphore, l'acide silicique ne paraît éprouver aucune altération, on le voit se maintenir en suspension dans le verre en fusion.

Silicates. — L'acide silicique, combiné avec les bases, se comporte de la même manière avec les divers réactifs du chalumeau, mais il n'est pas toujours facile de reconnaître ses caractères, parce qu'ils sont fréquemment masqués par ceux des bases.

Le sel de phosphore est le seul réactif qui puisse indiquer assez nettement, dans la plupart des cas, la présence de l'acide silicique ; les bases se dissolvent dans le sel de phosphore en fusion, et l'acide reste en suspension, sous forme de poudre ou de flocons demi-transparents, dans la perle fondue, incolore ou diversement colorée suivant la nature des oxydes.

Après refroidissement de la perle, on ne distingue pas toujours aisément l'acide silicique indissous, principalement quand la substance minérale proposée renferme certaines bases, qui rendent le verre phosphorique opalin ou opaque.

Le sel de phosphore doit être employé en excès assez grand pour enlever la totalité des bases à l'acide silicique ; avec une proportion insuffisante du réactif, la décomposition des silicates pourrait être incomplète, et, dans ce cas, on ne distinguerait plus l'acide silicique indissous, il formerait avec une partie des bases des composés fusibles, qui se mélangeraient avec les phosphates en fusion.

§ 1. — Acide silicique. SiO_2 .

L'acide silicique contient :

Silicium.....	48,08
Oxygène.....	51,92
	<hr/>
	100,00

L'acide silicique se présente dans la nature et s'obtient dans les laboratoires sous des états très-divers, auxquels correspondent des propriétés chimiques un peu différentes : il est important de désigner ces divers états par des noms particuliers.

Nous distinguerons :

1° L'acide silicique naturel, de densité 2,60, qui constitue le cristal de roche ; le quartz, les grès, les sables quartzeux, etc. ;

2° L'acide silicique hydraté, ou la silice hydratée, fréquemment obtenu dans les opérations analytiques par la décomposition des silicates ;

3° L'acide silicique amorphe ou *silice*, dont la densité est 2,20, qui existe dans la nature, et qui est obtenu dans les analyses d'un grand nombre de substances minérales.

ACIDE SILIQUÉ NATUREL. — Les diverses variétés d'acide silicique, qui se trouvent dans les filons et dans tous les terrains, ne présentent que de faibles différences dans leurs propriétés chimiques ; et ces différences peuvent s'expliquer facilement par l'état cristallin plus ou moins prononcé de l'acide : aussi prendrons-nous comme type le quartz hyalin, en cristaux ou à texture cristalline.

Le quartz pulvérisé, soumis pendant longtemps à une température très-élevée, celle des grands fours à porcelaine, ou celle des fourneaux de laboratoires employés pour les essais de fer, change plus ou moins d'état moléculaire ; sa densité diminue jusqu'à 2,33 ou même jusqu'à 2,18. A ce changement de densité correspond une variation notable dans les propriétés chimiques : lorsque la densité a diminué presque jusqu'à 2,20, les propriétés chimiques ne sont plus celles du quartz, mais bien celles de la silice.

Les quartz de diverses provenances n'éprouvent pas tous avec

la même rapidité cette modification dans leur état moléculaire : pour quelques-uns elle a lieu après quelques heures d'exposition à une température très-élevée ; d'autres, au contraire, peuvent être chauffés pendant des journées entières sans qu'on observe de changement appréciable dans leur densité, et dans leurs propriétés chimiques. Les cristaux et les sables quartzeux résistent longtemps à l'action de la chaleur ; le quartz pulvérisé est modifié beaucoup plus lentement que le quartz porphyrisé. Les silex de la craie changent d'état moléculaire, sous l'influence de la chaleur, avec bien plus de rapidité que le quartz hyalin ; il est bon d'observer que les silex, bien qu'ayant une densité à peu près égale à celle du quartz hyalin, ont des propriétés chimiques intermédiaires entre celles du quartz et de la silice, et qu'ils ont une origine essentiellement différente de celle du quartz.

L'acide silicique chauffé jusqu'à fusion au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, refroidi lentement ou rapidement, a toujours la densité 2,20 ; lorsque ensuite il a été porphyrisé, il présente toutes les propriétés chimiques de la silice.

Le quartz en fragments de dimensions appréciables, ou bien porphyrisé, est inattaquable par les acides employés ordinairement dans les analyses, par les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, etc. ; il n'est pas sensiblement altéré quand on le chauffe jusqu'au rouge sombre avec du bisulfate d'ammoniaque. Il est attaqué seulement par l'acide fluorhydrique et par le fluorure d'ammonium : l'action de l'acide a lieu à la température ordinaire ; celle du fluorure n'est un peu énergique qu'au rouge sombre. Ces deux réactifs agissent, d'ailleurs, avec bien plus de facilité sur le quartz porphyrisé que sur le quartz en morceaux.

Les dissolutions des alcalis fixes sont sans action sur le quartz en cristaux ou en grains de dimensions appréciables ; elles agissent au contraire sur le quartz porphyrisé et le dissolvent avec une grande lenteur, en le faisant passer à l'état de silicate de potasse ou de soude. Pour cette propriété, les quartz de provenances diverses présentent les plus grandes différences ; en général, le quartz cristallisé résiste bien plus longtemps que le quartz compacte, et surtout que le silex : ce dernier, même lorsqu'il n'a pas été parfaitement porphyrisé, se dissout, au moins en partie, dans les dissolutions alcalines un peu concentrées.

On cherche assez fréquemment, dans les analyses de plusieurs

minéraux, à séparer le quartz de la silice en utilisant l'insolubilité du quartz dans les dissolutions alcalines ; on voit, d'après ce qui précède, que le moyen de séparation est assez souvent défectueux, et qu'il ne peut servir que lorsque le quartz est en grains d'une certaine grosseur. Nous devons ajouter que l'action exercée sur le quartz par les alcalis en dissolution est plus énergique quand leurs dissolutions sont très-concentrées, et surtout quand elles sont chauffées à une température voisine du point d'ébullition. Aucune variété de quartz, convenablement porphyrisée, ne résiste complètement à une dissolution de potasse chaude et concentrée.

Les carbonates alcalins dissous dans l'eau sont à peu près sans action sur le quartz, même lorsqu'il est parfaitement porphyrisé ; ils n'en dissolvent qu'une portion à peine appréciable. Les silex, et probablement plusieurs autres variétés d'acide silicique naturel, non cristallisé, se dissolvent en quantités variables dans les dissolutions concentrées de carbonates alcalins, chauffées à 100 degrés ; l'action est toujours beaucoup plus lente que celle des alcalis caustiques.

Le quartz, en morceaux ou même en sable fin, n'exerce aucune action sur les hydrates de chaux, de baryte et des autres bases énergiques, soit quand on chauffe pendant quelques heures à 100 degrés le quartz mélangé avec les hydrates, soit quand on laisse ce mélange à la température ordinaire pendant un temps très-long. Il est également sans action sur la plupart des sels, tels que les azotates, les chlorures..., par exemple quand, en présence du quartz, on évapore une dissolution saline, et qu'on chauffe jusqu'à 100 degrés le résidu de l'évaporation.

Il n'en est pas de même du quartz porphyrisé : son action sur les hydrates et sur la plupart des sels n'est pas tout à fait nulle, bien qu'elle soit très-lente ; il se forme presque toujours, principalement avec les hydrates et avec les sels de chaux et de baryte, une certaine proportion de silicate. Les diverses variétés de l'acide silicique naturel n'agissent pas toutes avec la même lenteur : le silex forme des silicates, dans les conditions que nous venons d'exposer, avec bien plus de facilité que le quartz cristallisé ou simplement cristallin.

Le quartz est facilement attaqué par les alcalis caustiques, et par les carbonates alcalins, à la température à laquelle les alcalis et les carbonates entrent en fusion : il se forme des silicates alcal-

lins ; l'action est très-rapide quand le quartz est pulvérisé ; elle est plus rapide encore quand le quartz est porphyrisé. Il entre de même en combinaison avec la baryte, avec la chaux, et en général avec tous les oxydes, quand le mélange de quartz porphyrisé et de l'oxyde est chauffé pendant quelque temps au rouge vif. Tout le quartz peut passer à l'état de silicate, sans qu'il y ait fusion : il suffit pour cela que le mélange du quartz avec l'oxyde soit intime, et que la matière soit chauffée pendant un temps assez long.

La combinaison est bien plus facile avec les bases fortes fusibles elles-mêmes, par exemple avec l'oxyde de plomb, ou avec les oxydes qui forment des silicates fusibles à la température à laquelle on opère, par exemple avec le protoxyde de fer, le protoxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre, etc.

ACIDE SILICIQUE HYDRATÉ. — Quand on décompose les silicates par un acide, par exemple par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique, l'acide silicique séparé de ses combinaisons avec les bases forme un hydrate dont les propriétés sont très-remarquables. Il est en grande partie soluble dans l'eau et dans les acides ; mais il ne s'y dissout que bien rarement d'une manière complète, en sorte qu'il s'en dépose toujours une partie pendant l'attaque des silicates par les acides. La portion qui se sépare de la liqueur offre des aspects différents suivant que les silicates sont décomposés avec plus ou moins de facilité, ce qui dépend de plusieurs causes différentes : de la nature du silicate ; du degré de pulvérisation ou de porphyrisation ; de la concentration et de la nature de l'acide employé pour l'attaque ; de la température.

En général, les silicates facilement attaqués font *gelée* avec les acides forts, c'est-à-dire que la portion non dissoute de l'acide silicique hydraté forme une masse transparente, très-volumineuse, analogue pour son aspect aux gelées que donnent certains fruits. Au contraire, quand les silicates sont lentement décomposés, et principalement quand on les attaque par l'acide azotique un peu étendu, l'acide silicique hydraté non dissous se présente sous forme de petits flocons blancs, demi-transparents. Il est tout à fait impossible de déterminer si ces deux aspects correspondent à deux états d'hydratation différents ; on les désigne ordinairement sous les noms de *silice gélatineuse*, *silice grenue*.

La dissolution de l'acide silicique hydraté dans l'eau et dans

les acides est assez instable : une partie se sépare spontanément par un repos prolongé ; une proportion plus grande encore est précipitée par divers réactifs qui ne se combinent pas avec l'acide silicique, par l'hydrogène sulfuré, par l'ammoniaque, par le carbonate et par le sulfhydrate d'ammoniaque, etc. Toutes les fois qu'on précipite un acide ou une base contenus dans une liqueur qui renferme de l'acide silicique, simplement dissous par l'eau seule ou par un acide, une partie de la silice se dépose en même temps. Certains précipités, comme le chlorure d'argent et le sulfate de baryte, entraînent ordinairement très-peu ; mais, en général, on ne doit pas négliger la proportion d'acide silicique avec laquelle les précipités peuvent être mélangés.

La silice hydratée, gélatineuse ou grenue, chauffée à 100 degrés pendant quelques heures, perd à peu près complètement sa solubilité dans l'eau et dans les acides ; elle devient blanche et presque pulvérulente ; quand on la met en suspension dans l'eau ou dans une liqueur acide, elle se dépose au bout d'un certain temps sous forme de flocons demi-transparentes qui adhèrent faiblement aux parois du vase. A une température inférieure à 100 degrés, l'acide silicique hydraté ne perd pas complètement sa solubilité.

La silice dissoute dans l'eau ou dans les acides perd également sa solubilité quand on évapore la liqueur jusqu'à sec, et quand on chauffe pendant plusieurs heures à 100 degrés le résidu de l'évaporation. L'acide silicique ainsi obtenu retient une certaine proportion d'eau combinée. Lorsqu'on chauffe cet hydrate jusqu'au rouge sombre, ou à une température plus élevée, il abandonne l'eau combinée ; la silice anhydre qui résulte de cette décomposition est pulvérulente, extrêmement légère. Lorsqu'on chauffe trop brusquement, une proportion quelquefois très-grande de cette silice est entraînée par la vapeur d'eau en dehors des vases dans lesquels on opère la calcination.

On ne parvient à éviter cet entraînement, pendant la déshydratation de l'acide silicique, qu'en élevant très-progressivement la température au rouge sombre, de manière à expulser très-lentement l'eau de combinaison. On ne s'opposerait pas à l'entraînement de la silice en calcinant dans un creuset muni de son couvercle ; quand on fait l'expérience, on voit la silice s'échapper en nappes très-minces, et sous forme de nuage blanc, par les

interstices du couvercle et du creuset. Si, après avoir reçu la silice hydratée sur un filtre, on la calcine un peu rapidement dans une capsule sans avoir séparé le papier, et surtout sans avoir parfaitement desséché la matière, la totalité, ou tout au moins la majeure partie, de la silice est entraînée hors de la capsule par la vapeur d'eau, et par les gaz qui sont produits par la combustion du papier.

L'acide silicique hydraté, desséché à 100 degrés, se dissout avec la plus grande facilité dans les dissolutions alcalines, et dans celles des carbonates alcalins. Il se combine avec la plupart des hydrates des autres bases fortes, lentement à la température ordinaire, un peu plus rapidement quand les mélanges de la silice avec les divers hydrates sont chauffés jusqu'à 100 degrés. Il décompose facilement les azotates et les chlorures à une température très-peu supérieure à 100 degrés. Cette décomposition s'observe fréquemment dans les analyses des silicates ; après avoir décomposé les silicates par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on chauffe le résidu à la température de 100 degrés, dans le but de rendre la silice hydratée insoluble dans l'eau et dans les acides ; toutes les fois qu'on dépasse 100 degrés pendant la dessiccation, il se reforme une certaine proportion de silicates, et par conséquent on n'atteint pas le but proposé. Les azotates sont décomposés plus facilement que les chlorures, et les sels alcalins le sont plus rapidement que la plupart des sels métalliques. La proportion des sels mis en présence de l'acide silicique hydraté exerce une très-grande influence sur la facilité avec laquelle les silicates se produisent pendant la dessiccation à 100 degrés ; plus la proportion des oxydes est considérable, et plus on éprouve de difficultés à séparer la silice, et à la rendre complètement insoluble.

SILICE. — Nous désignons spécialement sous ce nom l'acide anhydre, pulvérulent, tel qu'il est obtenu par la calcination de l'hydrate ; on trouve dans plusieurs localités des dépôts importants d'acide silicique complètement désagrégé, qui possède les mêmes propriétés que la silice artificielle, et auquel on doit donner le même nom, afin de le distinguer des autres variétés naturelles, quartz, calcédoine, etc., dont les propriétés sont un peu différentes.

La silice est très-hygrométrique, et la faculté qu'elle possède d'attirer rapidement l'humidité de l'atmosphère est la cause de difficultés très-grandes dans le dosage de l'acide silicique des silicates. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides ; elle est attaquée par l'acide fluorhydrique bien plus facilement que le quartz, et presque aussi rapidement que l'acide silicique hydraté ; elle se dissout lentement dans les dissolutions un peu étendues de potasse, de soude et de carbonates alcalins. Cependant on obtient difficilement des liqueurs parfaitement limpides en traitant par une dissolution alcaline la silice qui provient de la décomposition des silicates par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique ; presque toujours la liqueur reste un peu *louche*. On ne doit pas en être étonné, et surtout on ne doit pas en conclure que la silice elle-même n'est pas entièrement soluble dans les dissolutions alcalines ; la silice qui provient de la décomposition des silicates par les acides est trop gélatineuse pour être lavée complètement ; elle retient une petite quantité de tous les sels qui sont formés par l'acide employé avec les bases contenues dans les silicates, et ordinairement l'alumine, la chaux, la magnésie, etc. Ce sont ces bases qui restent insolubles quand on traite la silice par les dissolutions alcalines, et qui les rendent *louches* en restant en suspension. On obtient des liqueurs parfaitement limpides quand on traite par les alcalis caustiques ou par les carbonates alcalins la silice, qui, d'après le mode de préparation, est bien exempte de ces oxydes insolubles.

La silice fortement calcinée agit avec une grande lenteur sur les hydrates des oxydes métalliques, sur les hydrates de chaux et de baryte ; il y a cependant formation de silicates, même à la température ordinaire, quand on laisse pendant quelques jours la silice en contact intime avec la chaux éteinte, avec la baryte hydratée, et même avec un certain nombre d'oxydes métalliques hydratés et humides. La présence d'une petite quantité d'eau favorise la combinaison.

A la température du rouge sombre, et mieux encore à une température plus élevée, la silice se combine aisément avec les alcalis caustiques et avec la plupart des bases fortes ; elle décompose assez facilement les carbonates alcalins, les azotates et même les sulfates de presque tous les oxydes. Ces actions de la silice par voie sèche ne diffèrent pas sensiblement de celles que

peut produire le quartz porphyrisé ; elles s'exercent en général un peu plus facilement et commencent à une température un peu moins élevée.

§ 2. — Silicates.

L'acide silicique hydraté se comporte par voie humide comme un acide très-faible à la température ordinaire, mais son énergie acide augmente rapidement sous l'influence de la chaleur ; à la température de 100 degrés, il décompose les carbonates, les azotates ; à une température plus élevée, la silice et le quartz porphyrisé peuvent décomposer presque tous les sels formés par les oxacides ; les arséniates et surtout les phosphates résistent, à peu près seuls, à l'action de l'acide silicique au rouge vif.

On trouve dans la nature, et on produit dans les usines ou dans les expériences de laboratoire, un nombre considérable de silicates, anhydres ou hydratés, renfermant une ou plusieurs bases, cristallisés, cristallins ou compactes. La composition d'un certain nombre de silicates peut être représentée par des formules simples, dans lesquelles les rapports entre les proportions de l'oxygène des oxydes et de l'acide suivent des règles fixes, analogues à celles qui ont été observées pour les sels formés par les autres acides. Mais pour plusieurs silicates, naturels ou artificiels, il n'y a aucune relation simple entre les proportions d'oxygène que contiennent les bases et l'acide, et on serait porté, à première vue, à supposer que l'acide silicique peut se combiner avec des quantités indéterminées des divers oxydes. En réfléchissant à l'existence d'un grand nombre de silicates de composition définie, aux circonstances diverses dans lesquelles les silicates ont pu se former dans la nature, aux conditions dans lesquelles on produit les composés artificiels, on est ramené à une opinion différente ; on peut toujours expliquer les anomalies que présente la composition de certains silicates en admettant des mélanges de plusieurs silicates entre eux, ou de silicates avec de l'acide silicique ou avec des oxydes non combinés.

Nous examinerons séparément quelques-unes des propriétés les plus importantes des silicates simples et multiples, tels qu'ils se trouvent dans la nature, ou tels qu'ils peuvent être obtenus par la calcination du quartz porphyrisé, mélangé avec les oxydes.

SILICATES SIMPLES. — On désigne sous ce nom les silicates qui renferment une seule base, ou bien une base et de l'eau combinée ; ils peuvent contenir, suivant leur mode de formation, soit des composés définis de l'acide silicique avec l'oxyde, soit des composés définis mélangés avec un excès d'acide silicique, ou avec un excès de l'oxyde. Il est important d'étudier avec attention leur fusibilité et la manière dont ils se comportent avec l'eau, avec les acides, et avec les principaux réactifs employés dans les laboratoires.

Alcalis. — Les silicates de potasse et de soude fondent avec la plus grande facilité ; on peut encore obtenir des composés fusibles à la température des essais de fer en chauffant le quartz porphyrisé avec 9 pour 100 de potasse, et 6 pour 100 de soude ; les silicates qui contiennent parties égales de silice et d'alcalis deviennent très-fluides au-dessous du rouge vif. La lithine donne également des silicates très-fusibles ; elle paraît même plus fondante que la soude. Fusibilité.

Baryte. — En chauffant du quartz porphyrisé, après l'avoir intimement mélangé avec du carbonate de baryte, on obtient des silicates de baryte bien fondus, ou simplement agglomérés, suivant la proportion de l'acide silicique et de la baryte. Il n'y a pas fusion lorsque l'acide est en trop faible ou en trop forte proportion ; les composés les plus fusibles ne deviennent parfaitement liquides qu'à la température des essais de fer. Le maximum de fusibilité paraît répondre à la composition $BaO + SiO^3$, ou bien, approximativement, aux nombres suivants :

Acide silicique.....	40,00
Baryte.....	60,00
	100,00

Les silicates représentés par les formules $SiO^3 + 3BaO$ et $4SiO^3 + BaO$ peuvent encore se ramollir quand on les chauffe longtemps dans un grand four à porcelaine ; pour des proportions plus grandes d'acide ou de baryte, on ne parvient pas à produire l'agglomération des matières en chauffant pendant plusieurs heures dans un fourneau à essais de fer.

Les silicates de strontiane sont un peu moins fusibles que ceux de baryte ; le maximum de fusibilité paraît également répondre à la composition $SiO^3 + SiO$.

Chaux. — Quand on chauffe fortement un mélange intime de quartz pulvérisé et de carbonate de chaux, tout le quartz passe à l'état de silicate lorsque la chaux est en excès convenable; on n'obtient de silicate fondu que si l'acide silicique et la chaux sont compris entre certaines limites. Le maximum de fusibilité répond à la composition $\text{SiO}^3 + \text{CaO}$, ou bien, en nombres ronds, à :

Acide silicique.....	63,00
Chaux.....	37,00
	100,00

Ce silicate fond en un verre assez fluide à la température des essais de fer; il se ramollit à peine dans les fourneaux de calcination dont on se sert ordinairement dans les laboratoires. Les silicates qui contiennent l'acide silicique et la chaux dans les proportions indiquées par les formules $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO}$, $3\text{SiO}^3 + \text{CaO}$, éprouvent un commencement de fusion dans les grands fours à porcelaine et dans les fourneaux à essais de fer. Lorsque la chaux ou le quartz sont en excès plus considérable, il n'y a pas même de ramollissement.

Magnésie. — En chauffant à une température élevée des mélanges intimes de quartz porphyrisé et de magnésie caustique, on détermine la formation de silicates de magnésie; ces composés sont très-peu fusibles, même à la température des essais de fer. Le maximum de fusibilité paraît répondre à la composition représentée par la formule $\text{SiO}^3 + \text{MgO}$, ou par les nombres :

Acide silicique.....	70,00
Magnésie.....	30,00
	100,00

Ce silicate éprouvé seulement un commencement de fusion à la température à laquelle la fonte est parfaitement liquide; il ne se ramollit pas dans les fourneaux ordinaires de calcination.

La magnésie est donc bien moins fondante que la chaux, et celle-ci l'est notablement moins que la strontiane et surtout que la baryte.

Alumine. — Les silicates d'alumine sont à peu près infusibles;

on ne parvient que très-difficilement à les former en chauffant fortement du quartz porphyrisé avec de l'alumine calcinée.

Les silicates qui se rapprochent de la composition représentée par la formule $3\text{SiO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3$ se ramollissent dans les grands fours à porcelaine et dans les fourneaux à essais de fer.

La formule précédente se traduit par les nombres suivants :

Acide silicique.....	75,00
Alumine.....	27,00
	100,00

Ils répondent probablement au maximum de fusibilité des silicates d'alumine.

La silice et l'alumine hydratées se combinent bien plus facilement, par voie humide, que le quartz porphyrisé et l'alumine calcinée, par voie sèche; les silicates ainsi obtenus, et ceux qu'on trouve tout formés dans la nature, ne sont pas plus fusibles que ceux qu'on cherche à produire par calcination du quartz mélangé avec l'alumine.

Les silicates des autres terres, glucine, zircone, etc., ont été fort peu étudiés; ils paraissent être à peu près aussi infusibles que ceux d'alumine.

Oxydes métalliques. — On peut obtenir facilement des silicates simples avec la plupart des oxydes métalliques, en chauffant fortement le quartz porphyrisé, mélangé intimement avec les oxydes. Presque tous les silicates formés par ceux des protoxydes qui sont des bases fortes sont fusibles pourvu, bien entendu, que l'acide silicique et les oxydes se trouvent en présence dans des proportions convenables. Les silicates formés par les peroxydes sont, en général, peu fusibles. Du reste, chaque oxyde métallique possède une faculté fondante, qui dépend de sa nature et de sa propre fusibilité, au moins autant que de l'énergie basique qu'il manifeste dans les diverses réactions de la voie humide. Les silicates formés par les protoxydes de cérium, de fer, de cobalt, de nickel, de manganèse, de plomb, d'étain, et par l'oxydure de cuivre, sont fusibles à des températures relativement peu élevées, par exemple dans les fourneaux ordinaires de calcination, quand leur composition ne s'écarte pas beaucoup de celle que représente la formule $\text{SiO}^3 + \text{RO}$. Cette composition répond au maximum de fusibilité de la plupart des silicates simples métalliques, à l'except-

tion cependant des silicates de plomb, qui peuvent se dissoudre dans la litharge en fusion, et pour lesquels, par conséquent, la fusibilité paraît augmenter avec la proportion de l'oxyde métallique.

L'oxyde de zinc ne forme pas de silicates fusibles ; parmi tous les composés de l'acide silicique et de l'oxyde de zinc, qui se trouvent dans la nature, et qui peuvent être préparés par voie humide ou par voie sèche, il n'en est aucun qui devienne liquide à la température des grands fours à porcelaine.

Le sesquioxyde de bismuth donne des silicates aussi fusibles que ceux de l'oxyde de plomb, et qui se dissolvent également dans un excès d'oxyde en fusion.

Les silicates d'oxyde d'antimoine sont moins facilement fusibles ; cependant plusieurs d'entre eux peuvent acquérir une fluidité parfaite dans les fourneaux ordinaires de calcination.

Le sesquioxyde de fer forme des silicates presque aussi infusibles que ceux d'alumine. Lorsqu'on fait des expériences sur la fusibilité des silicates de protoxyde et de peroxyde de fer, il faut faire une grande attention à la nature oxydante ou réductrice des gaz qui entourent les creusets, dans lesquels les matières sont renfermées. Ces gaz pénètrent toujours en partie dans les creusets et peuvent agir énergiquement sur les oxydes du fer, dans les silicates, pulvérulents, agglomérés, ou même parfaitement fondus. Les gaz oxydants ou réductifs peroxydent le protoxyde de fer, ou ramènent le peroxyde à l'état de protoxyde, avec autant de facilité que les réactifs, oxydants ou réductifs, de la voie humide agissent sur les dissolutions chlorhydrique ou sulfurique des deux oxydes du même métal.

Le bioxyde d'étain ne forme pas avec l'acide silicique de composés bien fusibles ; sous le rapport de la fusibilité des silicates, il y a la même différence entre les deux oxydes d'étain qu'entre le protoxyde et le peroxyde de fer.

Solubilité
dans l'eau.

Les silicates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; ils s'y dissolvent d'autant plus aisément qu'ils renferment une proportion plus considérable d'alcali : ceux qui ne contiennent que 8 à 10 pour 100 de soude ou de potasse sont à peine solubles, et quand on les traite par un volume d'eau considérable, on les décompose au moins en partie ; l'eau en grand excès enlève partiellement l'alcali à l'acide silicique. L'action de l'eau, déjà sensible à la température ordinaire, devient plus énergique à l'aide de la chaleur ; la vapeur

d'eau décompose à peu près complètement les silicates simples de potasse et de soude, même quand ils ne renferment qu'une très-faible proportion d'alcali. Quant aux silicates alcalins facilement solubles, il est probable qu'ils sont décomposés partiellement, par l'eau en excès, de la même manière que les borates, mais le fait n'a pas encore été démontré nettement, comme pour ces derniers.

Les silicates de baryte, de strontiane et de chaux, dont la composition est telle que la totalité de la terre alcaline est combinée avec l'acide silicique, sont insolubles dans l'eau, et ne sont décomposés par cet agent qu'avec une lenteur extrême; aussi peut-on reconnaître aisément si, dans un silicate formé par calcination du quartz avec la chaux, la strontiane ou la baryte, la terre alcaline est entièrement combinée avec l'acide. En traitant par l'eau on enlève peu à peu la partie de la base qui n'est pas à l'état de silicate, et on laisse indissous le silicate lui-même. Les combinaisons de l'acide silicique avec l'alumine, et avec les oxydes métalliques, sont insolubles dans l'eau, et ne sont pas décomposées par cet agent.

L'acide fluorhydrique décompose rapidement tous les silicates; cette action est quelquefois utilisée dans les analyses, comme nous le verrons bientôt, pour le dosage des oxydes combinés avec l'acide silicique.

Action
des acides.

L'acide sulfurique attaque à peu près tous les silicates simples qui renferment moins de 60 pour 100 d'acide; il agit même partiellement sur les silicates qui renferment un plus grand excès d'acide silicique, quand ils ont été porphyrisés.

L'acide chlorhydrique exerce une action moins énergique, cependant il attaque, partiellement ou complètement, la plupart des silicates simples qui ne contiennent pas une trop forte proportion d'acide silicique.

L'action de l'acide azotique est moins forte encore que celle de l'acide chlorhydrique, et plusieurs silicates sont complètement attaqués par ce dernier acide, tandis que le premier ne peut séparer qu'une partie de l'acide silicique. Les acides très-faibles, l'acide acétique, l'acide carbonique, etc., sont sans action sur la plupart des silicates métalliques, dans lesquels les oxydes sont entièrement combinés avec l'acide silicique; mais ils agissent sur tous les silicates alcalins et alcalins-terreux, avec plus ou moins de lenteur, suivant la composition des silicates, suivant les circonstances dans lesquelles les silicates sont placés.

Les eaux chargées d'acide carbonique enlèvent progressivement la chaux au silicate, $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO}$, qui forme la partie solide des mortiers employés dans les constructions hydrauliques ; elles décomposent bien plus rapidement les silicates alcalins de composition analogue ; elles attaquent, au contraire, avec la plus grande lenteur les silicates représentés par la formule $\text{SiO}^3 + \text{RO}$, et ceux qui contiennent une proportion encore plus forte d'acide silicique.

Alcalis
et
carbonates.

Les silicates simples sont presque tous partiellement attaqués par les dissolutions concentrées des alcalis caustiques et des carbonates alcalins ; l'action de ces liqueurs alcalines sur les silicates bien porphyrisés est comparable, pour son énergie, à celle de l'acide azotique peu concentré. Elle s'exerce plus aisément sur les silicates qui renferment une forte proportion d'acide silicique réellement combiné avec les oxydes ; l'action de l'acide azotique est, au contraire, plus facile et plus rapide sur les silicates dans lesquels les bases sont en excès relativement à l'acide silicique.

Dans ces décompositions partielles, produites par voie humide, la silice se dissout à l'état de silicate alcalin, et en général les bases, séparées de leur combinaison primitive, restent indissoutes à l'état de carbonates ou d'oxydes, en même temps que la partie du silicate qui n'a pas été attaquée ¹.

L'action des alcalis et celle des carbonates alcalins sont beaucoup plus énergiques par voie sèche ; tous les silicates alcalin-terreux, terreux, et métalliques, sont entièrement décomposés quand, après les avoir porphyrisés, on les chauffe au rouge en présence de trois parties de potasse ou de soude, ou de quatre parties de carbonates alcalins. La décomposition se fait avec plus ou moins de rapidité suivant la nature du silicate, suivant le soin

¹ Lorsqu'on opère sur un silicate contenant de l'alumine, et qu'on reprend par l'eau après avoir fondu le silicate avec un excès d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins, on ne dissout qu'une partie de la silice et de l'alumine : la partie insoluble, dont la proportion est souvent considérable, renferme : de l'acide silicique, de l'alumine et des alcalis. Quelques chimistes admettent qu'il se produit une véritable combinaison hydratée de silice, d'alumine et d'alcali, et désignent ce composé sous le nom de *silico-aluminate*. Nous ne discuterons pas ici cette hypothèse, qui ne nous paraît pas exacte : nous signalerons seulement ce fait, qui a une importance plutôt théorique que pratique dans l'analyse des silicates. Il est, en effet, extrêmement rare qu'après avoir fondu un silicate avec des réactifs alcalins, on cherche à dissoudre par l'eau le silicate alcalin qui a dû se produire. D'après l'observation que nous venons de présenter, on n'y arriverait pas pour les silicates renfermant de l'alumine.

qu'on apporte à maintenir le silicate en suspension dans le réactif alcalin fondu. En traitant par l'eau la matière, concassée en sable après son refroidissement, on dissout une partie de l'acide silicique à l'état de silicate alcalin ; les bases restent généralement insolubles à l'état d'oxydes ou de carbonates. La partie insoluble retient une quantité toujours très-appreciable de silice, même quand elle a été lavée avec le plus grand soin.

La plupart des silicates simples qui résistent à l'action de l'acide sulfurique, à la température de 100 degrés, sont attaqués *complètement quand on les chauffe au rouge sombre, ou bien jusqu'au rouge vif, avec un excès de bisulfate d'ammoniaque ou de potasse.* Les bases passent à l'état de sulfates, l'acide silicique reste libre lorsqu'on emploie le sel d'ammoniaque, il se combine avec la potasse lorsqu'on se sert du sulfate de potasse. L'action du bisulfate d'ammoniaque est moins énergique, mais elle peut rendre plus de services dans les analyses, parce qu'en traitant la matière fondue par l'eau on peut presque toujours dissoudre les sulfates, en laissant la silice insoluble ; au contraire, avec le bisulfate de potasse, le silicate alcalin formé pendant la fusion se dissout en même temps que les sulfates.

Lorsqu'on chauffe progressivement au rouge vif les silicates mélangés avec quatre parties de fluorure d'ammonium, l'acide silicique est complètement transformé en fluorure de silicium qui se volatilise ; il reste dans le creuset des oxydes ou des fluorures. L'action du fluorure d'ammonium par voie sèche est aussi énergique que celle de l'acide fluorhydrique par voie humide, mais elle est d'un emploi beaucoup plus commode, principalement dans les laboratoires dont les cheminées n'ont pas un tirage très-actif.

SILICATES A PLUSIEURS BASES. — Les silicates multiples peuvent être considérés au point de vue théorique de plusieurs manières différentes. On peut admettre que l'acide silicique est un acide polybasique, et qu'il forme des combinaisons définies, dans lesquelles peuvent entrer des proportions indéterminées de plusieurs oxydes, le rapport de la somme du poids de l'oxygène que renferment les bases à l'oxygène contenu dans l'acide étant seul assujéti à des règles fixes ; cette explication s'applique à tous les silicates à plusieurs bases, dont la composition est représentée par des formules assez simples. On peut admettre aussi que les

silicates, de composition définie, se mélangeant irrégulièrement, produisent des substances complexes, dont la composition paraît anormale tant qu'on ne parvient pas à distinguer la nature des mélanges. Enfin, quand on étudie avec attention les divers modes de production par voie sèche des silicates artificiels, tels que les laitiers des hauts fourneaux, les scories obtenues dans les opérations métallurgiques, on peut se convaincre aisément que les silicates en fusion se comportent à peu près comme les alliages; ils peuvent dissoudre des quantités assez grandes d'autres silicates infusibles ou peu fusibles, d'acide silicique et de divers oxydes; il est ensuite impossible de reconnaître par l'analyse des matières, solidifiées par refroidissement assez rapide, la nature et la proportion du silicate qui a servi de dissolvant, et celle des corps qu'il a dissous.

Lorsque des silicates, en fusion, sont placés dans des circonstances telles que leur refroidissement se fasse avec une grande lenteur, il se produit des cristaux souvent très-nets, dont la formation indique qu'il se sépare de la masse fondue des composés parfaitement définis; mais ces cristaux, en prenant naissance au sein d'un liquide complexe, englobent nécessairement une partie des composés encore liquides, en sorte que leur analyse ne peut pas ordinairement donner la composition du silicate défini qui s'est séparé par cristallisation.

La discussion approfondie de la composition des silicates multiples nous entraînerait en dehors des limites de cet ouvrage; nous nous bornerons à indiquer les propriétés les plus importantes de ceux de ces composés qui se trouvent dans la nature, ou qui sont produits artificiellement, sans faire aucune hypothèse spéciale sur leur composition réelle.

Fusibilité.

Les silicates à deux ou à plusieurs bases sont en général fusibles à une température élevée, à moins qu'ils ne renferment un trop grand excès d'acide silicique ou d'oxydes infusibles. Ils entrent même plus facilement en fusion que les silicates simples, de composition correspondante, que peuvent former les divers oxydes. Les bases qui sont les plus fondantes sont toujours les alcalis, l'oxyde de plomb, l'oxyde de bismuth, les protoxydes de fer, de manganèse, de cobalt, l'oxydure de cuivre. Tous les silicates multiples qui en renferment une certaine proportion entrent facilement en fusion, à moins qu'ils ne contiennent, à

l'état de mélange, une quantité considérable d'oxydes infusibles, non combinés avec l'acide silicique.

Les silicates doubles ou multiples, qui sont formés par des bases infusibles par elles-mêmes, et incapables de donner des sels simples fusibles, peuvent en général fondre complètement à une température élevée, pourvu que la proportion de l'acide et des bases soit comprise entre certaines limites. Ainsi, par exemple, les silicates simples de chaux, de magnésie, d'alumine, de peroxyde de fer, sont à peine ramollissables, ou du moins très-difficilement fusibles aux températures les plus élevées qu'on puisse produire dans les fourneaux des laboratoires et des usines; les silicates doubles d'alumine et de chaux; d'alumine et de magnésie; de peroxyde de fer, de chaux ou de magnésie; de chaux et de magnésic, fondent parfaitement dans les hauts fourneaux, dans les réverbères, et dans les fours employés aux laboratoires pour les essais de fer. Les silicates triples d'alumine, de chaux et de magnésie; de peroxyde de fer, de chaux et de magnésic, fondent plus aisément encore que les silicates doubles. Il faut observer que dans ces composés un excès d'alumine enlève beaucoup de la fusibilité; il serait impossible d'obtenir la fusion parfaite des silicates de chaux ou de magnésie et d'alumine, contenant 30 pour 100 de cette dernière base.

Dans les silicates multiples qui contiennent des oxydes facilement fusibles, les alcalis, les oxydes de plomb et de bismuth, la fusibilité devient plus grande à mesure que la proportion de ces oxydes est plus forte; la faculté d'entrer en fusion n'est limitée que par un excès trop considérable d'acide silicique ou d'oxydes infusibles. Au contraire, les silicates, qui renferment seulement des bases infusibles par elles-mêmes, présentent tous un maximum de fusibilité, qui dépend de la proportion et de la nature des oxydes, mais qui dépend encore plus du rapport qui existe entre les quantités de l'acide et des bases. En général, le maximum de fusibilité des silicates, dans lesquels les quantités des oxydes restent entre elles dans un rapport constant, répond à la proportion d'acide silicique représentée par la formule $\text{SiO}^2 + \text{RO}$; dans cette formule, RO représente la somme des oxydes.

Quant à l'influence des bases sur la fusibilité, il est impossible de l'exprimer par des règles générales, et nous devons renvoyer les lecteurs au premier volume du *Traité des essais par la voie*

sèche, de M. P. Berthier, dans lequel ils trouveront de nombreux résultats d'expériences très-utiles à consulter.

Action
de l'eau.

On ne parvient à dissoudre complètement dans l'eau aucun silicate multiple renfermant d'autres bases que les alcalis; l'eau n'exerce aucune action appréciable sur les silicates qui ne contiennent pas d'oxyde soluble: mais l'eau décompose lentement ou rapidement tous les silicates qui renferment des alcalis. Elle agit même, bien qu'avec une extrême lenteur, sur les composés dans lesquels la chaux, la strontiane et la baryte, entrent dans une proportion un peu forte. Ainsi, en chauffant l'eau ordinaire dans des appareils en verre, on obtient de l'eau distillée qui renferme une quantité sensible d'alcali et de silice, et cependant le verre contient généralement plus de 70 pour 100 d'acide silicique, et moins de 12 pour 100 d'alcalis.

La raison de ces décompositions est l'affinité de l'eau pour les alcalis, et pour les trois terres alcalines; l'action de l'eau doit évidemment être bien plus forte sur les silicates qui contiennent des alcalis que sur ceux qui renferment des terres alcalines: dans tous les cas, la décomposition est d'autant plus lente que la proportion d'acide silicique est plus forte, et que celle des oxydes solubles est plus faible. Quand il y a décomposition partielle d'un silicate par l'eau, cet agent dissout la totalité de l'alcali, ou de la terre alcaline, contenue dans la partie décomposée; l'acide silicique correspondant se dépose en partie, sous forme de silice gélatineuse hydratée; mais une certaine quantité de l'acide passe en dissolution.

La vapeur d'eau, à une température un peu élevée et sous une pression un peu forte, attaque très-énergiquement tous les silicates qui contiennent des alcalis, et en sépare à peu près complètement l'acide silicique; elle doit agir aussi sur la plupart des silicates qui renferment de la baryte, de la strontiane et de la chaux. Ces actions sont importantes au point de vue théorique, et peuvent conduire à l'explication de divers phénomènes naturels; mais elles ne sont pas de nature à être utilisées dans les analyses.

Action
des acides
et
des alcalis.

Tout ce que nous avons dit précédemment sur l'action des acides, des alcalis, et des divers réactifs, sur les silicates simples, s'applique à peu près identiquement aux silicates multiples; nous n'avons par conséquent pas à insister sur ce sujet. Nous indiquerons seulement quels procédés peuvent être employés pour rendre facilement et complètement attaquables, par les acides chlorhy-

drique et azotique, ceux des silicates simples ou multiples qui résistent à leur action, ou ne sont attaqués que partiellement.

Tous les silicates dans lesquels l'acide silicique est combiné avec une proportion un peu forte d'oxydes sont rapidement décomposés par l'acide azotique, et plus facilement encore par l'acide chlorhydrique. Les silicates inattaquables sont ceux dans lesquels l'acide silicique est en excès : de là on est conduit à chauffer fortement les silicates peu attaquables aux acides avec une certaine quantité d'une base énergique, dans le but de combiner l'acide silicique avec une proportion plus grande d'oxydes, telle que les nouveaux composés puissent être attaqués facilement par les acides.

Les oxydes ordinairement employés dans ce but sont : la potasse, la soude, la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb ; on se sert aussi des carbonates alcalins, du carbonate de baryte, du carbonate de chaux, du carbonate de plomb. On choisit l'un ou l'autre de ces oxydes, caustiques ou carbonatés, suivant la composition des silicates : on a un intérêt évident à ne pas introduire dans l'analyse une quantité assez forte de l'un des oxydes que renferme déjà le silicate, et dont on devra faire le dosage. Cependant on emploie souvent les alcalis et les carbonates alcalins pour rendre attaquables par les acides des silicates qui contiennent de la potasse ou de la soude, mais alors on détermine seulement l'acide silicique et les autres bases ; on fait une opération spéciale pour le dosage des alcalis. Nous aurons, du reste, à exposer dans les volumes suivants de nombreux exemples d'analyses de silicates, et nous insisterons, pour chacun d'eux, sur les raisons qui font choisir les alcalis, les terres alcalines, ou l'oxyde de plomb, pour faciliter l'action des acides. Nous indiquerons maintenant d'une manière générale comment ces réactifs doivent être employés.

ALCALIS CAUSTIQUES. — La plupart des silicates peu attaquables par les acides entrent facilement en fusion, et peuvent être ensuite aisément décomposés par l'acide azotique, quand on les chauffe au-dessus du rouge sombre, pendant quinze ou vingt minutes, avec 3 parties de potasse ou de soude ; la potasse est plus ordinairement employée que la soude, parce qu'elle est habituellement livrée plus pure par les fabricants de produits chimiques. La fusion est conduite de la manière suivante :

On fait fondre dans un creuset d'argent la potasse pure, en élevant la température un peu au-dessus du rouge sombre; quand l'alcali a perdu l'excès d'eau, et lorsqu'il est en fusion bien tranquille, on retire le creuset du feu et on laisse refroidir; on met alors au-dessus de la potasse solidifiée les 2 ou 3 grammes de silicate porphyrisé, sur lesquels on doit faire l'analyse. Le creuset est alors remis dans le fourneau et chauffé progressivement au degré le plus élevé que l'argent puisse supporter sans fondre, c'est-à-dire un peu au-dessus du rouge sombre. On a soin d'agiter presque constamment avec une spatule d'argent la matière contenue dans le creuset, afin de maintenir le silicate en suspension dans l'alcali en fusion; on peut considérer l'action de l'alcali comme terminée au bout de vingt minutes pour les silicates les plus difficiles à attaquer; pour la plupart des silicates, il suffirait même de chauffer pendant un temps beaucoup moins long.

La matière fondue contient, avec la potasse en excès, l'acide silicique combiné avec la potasse, formant un silicate alcalin très-liquide, dans lequel les oxydes du silicate proposé sont en suspension, en dissolution, ou même en combinaison avec la potasse. On retire le creuset du feu et on le laisse refroidir; puis on le plonge dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau. La matière se désagrège, et se dissout en partie avec assez de rapidité; on lave le creuset, et quand on l'a retiré de la capsule on peut procéder aux opérations de l'analyse.

La fusion des silicates avec la potasse au creuset d'argent peut être faite sous le moufle d'un four de coupelle, ou dans un fourneau ordinaire de calcination, chauffé avec du charbon de bois. L'opération est beaucoup plus commode sous le moufle, lorsque le four de coupelle a des dimensions assez grandes; en avançant progressivement le creuset vers le fond, on règle très-aisément l'élévation de la température; on peut chauffer fortement sans craindre de fondre le creuset, parce qu'on évalue très-bien le degré de chaleur auquel il est exposé. L'emploi du moufle présente cependant un inconvénient: il est presque impossible d'agiter la matière avec la spatule sans retirer le creuset; cet inconvénient n'est pas très-grave, parce que la matière fortement alcaline reste en fusion, quand le creuset est sorti du moufle, pendant un temps assez long pour qu'on puisse agiter avec la spatule et mettre les matières encore solides en suspension dans le liquide alcalin. La

manœuvre du creuset est elle-même très-simple quand on dispose de pinces convenablement recourbées.

La fusion présente au contraire des difficultés, et demande une attention soutenue, quand on opère dans un fourneau de calcination. Il faut placer le creuset sur un fromage neuf, ou du moins très-propre, l'entourer de charbons arrangés avec soin, écartés d'au moins trois centimètres de la surface extérieure du creuset. Lorsque la température est élevée presque au rouge sombre, il faut chauffer l'intérieur du creuset par réverbération, et pour cela disposer sur la face horizontale de la paillasse de gros charbons, qui forment un dôme artificiel au fourneau ; à mesure qu'ils s'allument ils renvoient de plus en plus de chaleur dans le creuset, et les matières sont bientôt portées à la température convenable. L'opérateur ne peut pas quitter un seul instant le fourneau, parce que les charbons se dérangent ou se brisent, tombent dans le fourneau ou dans le creuset ; le contact d'un charbon enflammé avec l'argent fait fondre presque immédiatement le métal. Il faut en outre une bien grande habitude pour apprécier sûrement la température à laquelle le creuset est exposé, parce que l'œil est ébloui par l'éclat des charbons en ignition. La conduite du feu est d'ailleurs pénible, il faut presque à chaque instant relever les charbons qui tombent, et chercher à leur donner des positions stables.

Il est indispensable de faire fondre d'abord la potasse seule, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, parce que le dégagement de l'eau en excès produit toujours des projections ; on s'exposerait à des pertes certaines en chauffant le silicate porphyrisé avec de la potasse en morceaux.

L'argent est le seul métal qui soit ordinairement employé pour les attaques des silicates par les alcalis caustiques ; le platine ne résisterait pas à l'action de la potasse ou de la soude. La fusibilité de l'argent n'est pas le seul inconvénient qu'il présente ; il s'oxyde d'une manière très-notable au contact des alcalis en fusion, et il faut toujours tenir compte de la présence de l'oxyde d'argent dans les matières retirées du creuset. La quantité d'oxyde d'argent qu'elles contiennent est plus grande quand on a opéré sous le moufle que dans le cas où l'opération a été faite dans un fourneau ; cela doit être, en effet, puisque les gaz qui entourent le creuset dans le fourneau n'ont pas la même faculté oxydante que l'air atmosphérique qui circule sous le moufle.

En raison des difficultés qui proviennent de la fusibilité de l'argent et de son oxydation partielle, on ne se sert de la potasse, pour rendre les silicates attaquables aux acides, que lorsqu'il est impossible d'arriver au même résultat en employant les carbonates alcalins.

CARBONATES ALCALINS. — Les carbonates de potasse et de soude décomposent complètement la plupart des silicates à la température du rouge vif; les alcalis s'emparent de la silice et séparent les oxydes, qui restent à l'état libre ou à l'état de carbonates, ou se combinent avec les alcalis.

La fusion se fait toujours dans un creuset de platine, soit sous le moufle d'un four de coupelle, soit sur une lampe à double courant d'air, alimentée avec du gaz ou avec de l'alcool, soit dans un fourneau de calcination, chauffé au charbon de bois. Ces divers modes de chauffage conviennent à peu près également, car on n'a pas à craindre de fondre le creuset. Il est souvent peu utile d'agiter les matières avec une spatule pendant la fusion; la seule condition essentielle est de pouvoir élever progressivement la température jusqu'au rouge vif.

Opération. — Le silicate porphyrisé est mélangé aussi intimement que possible avec 4 parties de carbonate de soude pur et sec, ou avec le même poids de carbonate de potasse, ou bien encore avec la même proportion d'un mélange en parties égales des deux carbonates. La matière est placée dans un creuset de platine, qu'elle doit remplir tout au plus à moitié; on ferme imparfaitement le creuset avec son couvercle, de manière à laisser un passage facile à l'acide carbonique qui se dégage pendant l'opération; puis on chauffe peu à peu au rouge vif; on continue à chauffer tant que le dégagement de l'acide carbonique indique que la réaction n'est pas terminée. De temps en temps on agite les matières avec une spatule de platine, afin de remettre en suspension dans la masse liquide les parties du silicate qui ont pu tomber au fond du creuset.

Dès que la fusion est devenue tout à fait tranquille, on peut admettre que la décomposition du silicate est terminée; on retire le creuset du feu et on le porte immédiatement dans une capsule contenant de l'eau; on plonge d'abord dans l'eau la partie inférieure du creuset, sans laisser le liquide pénétrer dans l'intérieur;

quand la matière contenue est solidifiée et encore à la température du rouge sombre, on renverse brusquement le creuset dans l'eau¹. En opérant ainsi, on arrive ordinairement à détacher tout de suite la matière ; on peut retirer le creuset après l'avoir lavé avec soin ; on a ensuite plus de facilité pour l'attaque par les acides. La spatule reste engagée dans la matière solide, à moins qu'on n'ait eu le soin de l'enlever du creuset avant de retirer celui-ci du feu. Lorsqu'on n'opère pas comme nous venons de l'indiquer, et lorsqu'on laisse le creuset se refroidir lentement après la fusion, les matières qu'il contient adhèrent fortement aux parois, et la dissolution ultérieure par l'eau ou par les acides se fait souvent avec une grande lenteur.

La fusion avec les carbonates alcalins est beaucoup plus facile à conduire que l'attaque par les alcalis caustiques ; elle exige une température plus élevée, parce que l'action des carbonates est moins énergique, mais on peut ordinairement arriver à une décomposition tout aussi complète des silicates ; on peut mélanger les silicates avec les carbonates avant de chauffer les matières ; il est inutile de faire fondre préalablement le réactif alcalin, parce qu'il ne donne pas lieu à des projections comme les alcalis en morceaux. Le seul inconvénient que présentent les carbonates, c'est le dégagement de l'acide carbonique, conséquence nécessaire de la formation des silicates de soude ou de potasse ; ce dégagement oblige à conduire le feu avec beaucoup de ménagement, afin que le gaz puisse s'échapper peu à peu ; en chauffant trop brusquement, on s'exposerait à des projections, et même à un bouillonnement qui ferait passer une partie des matières par-dessus les bords du creuset.

Observation. — Les proportions que nous avons indiquées pour les alcalis et pour les carbonates alcalins permettent d'obtenir la décomposition complète des silicates, et de faire passer la totalité de l'acide silicique à l'état de silicate alcalin ; on pourrait rendre les silicates facilement attaquables par les acides en employant des quantités beaucoup plus faibles d'alcalis ou de carbonates ; 1 partie de potasse ou 2 parties de carbonate suffiraient même

¹ Il n'est pas possible d'employer le même artifice dans les attaques au creuset d'argent par les alcalis caustiques : la combinaison de l'eau avec les alcalis, à une température encore très-élevée, déterminerait une véritable explosion ; l'analyse serait perdue, et l'opérateur pourrait être dangereusement blessé.

pour des silicates renfermant un grand excès d'acide silicique. On préfère employer des quantités plus grandes des réactifs, parce que la fusion des matières est beaucoup plus facile; les difficultés que la présence des alcalis introduit dans les dosages sont d'ailleurs à peu près les mêmes quand on attaque les silicates par une petite ou par une forte proportion des réactifs.

CARBONATES DE BARYTE ET DE CHAUX. — Les terres alcalines et l'oxyde de plomb ne peuvent produire, comme les alcalis, la décomposition complète des silicates; leurs actions sur les silicates, contenant beaucoup d'acide silicique, sont cependant assez énergiques pour être utilisées dans le but de rendre ces derniers facilement attaquables par les acides; il y a généralement intérêt à n'employer de ces oxydes que la quantité strictement nécessaire pour permettre d'atteindre le but désiré.

On se sert presque toujours des terres alcalines à l'état de carbonates naturels, qui agissent à très-peu près, si ce n'est même tout à fait aussi énergiquement que la baryte et la chaux caustiques; on emploie rarement les carbonates artificiels, parce qu'il faudrait les préparer au laboratoire même pour être certain de leur pureté. Ceux que livrent les fabricants de produits chimiques sont préparés ordinairement en décomposant un sel de baryte ou de chaux par un carbonate alcalin, et retiennent une quantité appréciable de ces carbonates, même lorsqu'ils ont été lavés avec les plus grands soins. Or, on attaque les silicates par les terres alcalines, précisément dans le but de doser les alcalis ou de reconnaître leur présence; il n'est donc pas permis de se servir de réactifs qui peuvent en contenir une quantité appréciable. On ne doit employer les carbonates de chaux et de baryte artificiels que lorsqu'on les a préparés soi-même, en précipitant les dissolutions des terres alcalines par le carbonate d'ammoniaque. On trouve d'ailleurs dans la nature le carbonate de baryte, et surtout le carbonate de chaux, sous un état de pureté presque absolue; ce sont ces minéraux qu'il convient d'employer dans les analyses, après avoir constaté leur pureté par des expériences préalables. Il est, du reste, à peu près indifférent de se servir de la chaux caustique ou du carbonate de chaux; la baryte est toujours employée à l'état de carbonate.

La plupart des silicates, naturels ou artificiels, contiennent de

la chaux, quelques-uns renferment de la baryte, et, en général, il faut ne pas chercher à doser ces terres alcalines après avoir attaqué les silicates par le carbonate de l'une ou de l'autre de ces deux bases ; on doit les déterminer dans une autre opération, après fusion avec les alcalis caustiques ou avec les carbonates alcalins.

Cependant, il est quelquefois indispensable, en raison de la rareté des minéraux proposés, de faire tous les dosages dans une seule opération : dans ce cas, il faut peser exactement les quantités employées des carbonates alcalins-terreux, afin de pouvoir retrancher les poids de chaux ou de baryte, introduits par ces réactifs, des quantités totales des terres alcalines, données par l'analyse ; il est alors essentiel que le carbonate alcalin-terreux, employé pour rendre les silicates attaquables par les acides, soit rigoureusement pur.

On peut opérer de deux manières différentes l'attaque des silicates par les carbonates de chaux ou de baryte : 1° employer une proportion très-forte de ces réactifs, et chauffer longtemps le mélange au rouge vif ; 2° employer ces carbonates en quantité strictement suffisante pour que la combinaison de la chaux ou de la baryte avec le silicate proposé produise un composé fusible, contenant de 40 à 45 pour 100 d'acide silicique, et chauffer le mélange à une température assez élevée pour fondre complètement ce composé.

Dans le premier cas il n'y a pas fusion, mais à peine un faible ramollissement des matières, la chaux ou la baryte ne peut agir sur toutes les parties du silicate, que par suite d'un mélange parfaitement intime de ce silicate avec les carbonates. Dans le second cas, au contraire, la fusion des matières permet à la chaux et à la baryte de se combiner avec la proportion d'acide silicique qui correspond à leur quantité, même quand on n'a pas fait un mélange intime avant la calcination. Il semble donc que cette seconde manière d'opérer doive exiger moins de précautions, et qu'elle doive conduire plus sûrement au résultat désiré, qui est de rendre le silicate facilement et complètement attaquable par les acides : tandis qu'en employant un excès de carbonates, il faut porphyriser parfaitement le silicate et le mélanger d'une manière tout à fait intime avec un excès de réactif, en faisant en sorte que chaque grain de silicate soit en contact avec un excès de chaux ou de baryte.

La seconde méthode présente un inconvénient très-grave : la fusion des silicates exige une température plus élevée que celle qui peut être obtenue dans les fourneaux ordinaires des laboratoires ; on ne peut la produire que dans des appareils spéciaux, qu'on n'a pas toujours à sa disposition. En outre, on doit craindre de perdre par volatilisation une partie des alcalis que renferme le silicate soumis à l'analyse. Pour ces motifs on se sert le plus souvent d'un excès de carbonates alcalins-terreux, en se résignant à porphyriser les silicates, et à faire le mélange parfaitement intime des matières. On emploie généralement 3 parties de carbonate de chaux ou de baryte pour 1 partie de silicate, et on chauffe le mélange dans un creuset de platine, au rouge vif et pendant une heure. La matière se détache facilement du creuset ; on la pulvérise ensuite, et on l'attaque par l'acide azotique.

OXYDE ET CARBONATE DE PLOMB. — Lorsqu'on doit analyser un silicate difficilement attaquant par les acides, contenant des alcalis et des terres alcalines, on peut le rendre très-aisément attaquant, sans introduire dans l'analyse des alcalis, de la chaux ou de la baryte, en fondant d'abord le silicate avec un excès convenable d'oxyde ou de carbonate de plomb. Après avoir séparé l'acide silicique et dissous les bases dans l'acide chlorhydrique, on se débarrasse du plomb par l'hydrogène sulfuré, et on n'a plus dans la liqueur que les oxydes contenus dans les silicates. L'emploi de l'oxyde de plomb présente, à ce point de vue, un grand avantage sur celui des alcalis et des terres alcalines. De plus, tous les silicates fondent très-facilement au rouge avec 2 parties d'oxyde de plomb, ou avec la proportion correspondante de carbonate ; il n'est pas nécessaire de porphyriser parfaitement les silicates, ou de prendre de grandes précautions pour les mélanger intimement avec l'oxyde métallique. A la température, relativement très-basse, à laquelle a lieu la fusion, on n'a pas à craindre de perdre des alcalis par volatilisation.

Malgré tous ces avantages, l'oxyde de plomb est très-rarement employé : la fusion ne peut être faite que dans des creusets de platine ; l'oxyde de plomb est réduit avec rapidité au contact des gaz réductifs, en sorte que si, pendant la fusion, le creuset n'est pas constamment entouré d'une atmosphère oxydante, il se produit du plomb métallique qui fait fondre la platine ; l'analyse est

manquée et le creuset est perdu. La crainte de réduire une partie de l'oxyde de plomb ne doit cependant pas empêcher de se servir de ce réactif : il est facile d'éviter la réduction en chauffant le creuset sous le moufle d'un four de coupelle ; on pourrait même opérer dans un fourneau ordinaire de calcination, en ayant soin d'espacer beaucoup les charbons ; mais on ne parviendrait pas à éviter le contact des gaz réductifs en chauffant le creuset sur une lampe à alcool, ou sur un bec de gaz.

Lorsqu'on a fondu un silicate avec de la litharge, il est indispensable d'employer, pour séparer la matière du creuset, l'artifice que nous avons indiqué précédemment : refroidir brusquement le creuset par immersion dans une grande quantité d'eau ; si on laissait le creuset se refroidir lentement, il serait impossible de détacher la matière contenue ; dans le creuset lui-même, cette matière ne s'attaquerait par les acides qu'avec une lenteur extrême.

Nous indiquerons bientôt quelles difficultés on éprouve à séparer l'acide silicique après avoir attaqué les silicates par les alcalis, les terres-alcalines, et l'oxyde de plomb ; nous pourrions alors insister davantage sur les raisons qui font préférer l'un ou l'autre de ces oxydes.

CARACTÈRES DES SILICATES ALCALINS. — Les seuls silicates qui puissent être obtenus en dissolution sont ceux qui contiennent comme bases les alcalis ; leurs dissolutions donnent lieu à quelques réactions utiles à connaître, bien qu'aucune d'elles ne soit assez nette pour être appliquée à la détermination de l'acide silicique. Pour les étudier, il faut préparer des liqueurs dans lesquelles l'acide silicique et les alcalis soient combinés entièrement l'un avec les autres ; les caractères propres des silicates seraient difficiles à reconnaître si on employait des dissolutions contenant des alcalis libres.

Acides. — Tous les acides, même les plus faibles, enlèvent les alcalis à l'acide silicique ; ce dernier se combine avec l'eau et forme un hydrate, qui reste entièrement dissous, ou se sépare en partie, suivant la nature de l'acide employé, suivant les conditions dans lesquelles on opère. Les acides très-faibles et les acides forts très-étendus d'eau, ajoutés progressivement dans une dissolution froide et très-étendue de silicate alcalin, ne produisent, en général, aucun précipité : l'acide silicique hydraté reste en entier dans

les liqueurs ; il s'en sépare plus ou moins complètement, sous forme de grumeaux gélatineux, ou bien sous forme d'une gelée volumineuse, quand on fait chauffer longtemps à l'ébullition la liqueur acide, ou quand on la concentre par évaporation à une chaleur douce. La silice ne peut être rendue complètement insoluble que par l'évaporation à sec, et par la dessiccation du résidu à une température voisine de 100 degrés.

Lorsqu'on fait agir sur les silicates alcalins, en dissolutions un peu concentrées, des acides peu étendus, on voit toujours une portion plus ou moins grande de l'acide silicique se séparer de la liqueur : la silice ainsi précipitée est en grumeaux ou en gelée, suivant que la décomposition du silicate a été progressive ou rapide.

L'acide carbonique, employé en grand excès, précipite à peu près complètement l'acide silicique, sous forme de grumeaux gélatineux, des dissolutions un peu étendues de silicates alcalins : la décomposition par l'acide carbonique est trop lente pour que la silice se sépare en gelée. Les acides azotique et chlorhydrique produisent, au contraire, presque toujours la *prise en gelée* immédiate des dissolutions concentrées des silicates de potasse ou de soude.

Sels ammoniacaux. — La plupart des sels ammoniacaux et l'ammoniaque elle-même précipitent à peu près complètement l'acide silicique, principalement dans les dissolutions chaudes et concentrées : dans les liqueurs très-étendues et froides, l'action des sels ammoniacaux est beaucoup plus lente, et l'acide silicique ne se sépare qu'au bout de plusieurs jours. Le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque sont les deux sels qui agissent avec le plus de facilité ; cependant, on ne parvient jamais à décomposer complètement les silicates alcalins, ou du moins on n'arrive pas à précipiter la totalité de l'acide silicique. Le dépôt de silice hydratée, qui se produit par l'action des sels ammoniacaux, est beaucoup moins gélatineux que celui qui est donné par les acides étendus ; il est analogue, pour son aspect, à l'alumine précipitée par l'ammoniaque, et se rassemble très-lentement.

Sels de chaux. — Les sels neutres de chaux, versés dans une dissolution de silicate alcalin, produisent des précipités blancs, volumineux, gélatineux, et très-difficiles à laver, de silicate de chaux hydraté ; ce silicate paraît avoir une composition variable

avec celle du composé alcalin, et la précipitation de l'acide silicique n'est pas toujours complète. On a cherché à expliquer les réactions produites par les sels de chaux en admettant que les silicates de cette base ne sont pas entièrement insolubles dans les dissolutions de sels alcalins ; mais l'explication suivante nous paraît plus rationnelle, et surtout beaucoup plus en concordance avec les faits observés dans l'emploi des matériaux hydrauliques. La chaux forme avec l'acide silicique un très-petit nombre de composés hydratés insolubles ; leur composition est nettement définie ; l'un d'eux, le plus stable, est représenté par la formule $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$. Quand on met en présence un sel neutre de chaux et un silicate alcalin, il y a bien formation d'un sel neutre alcalin et de silicate de chaux, mais ce dernier n'est stable que si l'acide et la chaux sont entre eux dans certains rapports ; si cela n'est pas, le silicate de chaux se décompose presque aussitôt ; il se dépose un silicate hydraté, nettement défini ; une partie de la silice, ou bien une partie de la chaux, reste libre.

Lorsqu'une partie de la silice est ainsi mise en liberté, elle ne se précipite pas en totalité ; le précipité blanc produit par le mélange des deux dissolutions contient un silicate de chaux de composition définie, et de la silice hydratée ; dans la liqueur il reste un peu de silice avec les sels solubles, formés par la chaux et par l'alcali. D'après cette explication, la précipitation complète de l'acide silicique par les sels de chaux s'obtiendrait aisément avec les silicates alcalins un peu basiques ; elle serait à peu près impossible avec les sels alcalins contenant plus d'acide silicique que n'en indique la formule $\text{SiO}^3 + 3\text{RO}$.

Les silicates de chaux, produits par double décomposition, se dissolvent entièrement dans les acides azotique et chlorhydrique, très-étendus d'eau ; la dissolution est instable, elle laisse déposer la majeure partie de la silice par ébullition ou par évaporation.

Les sels de baryte et de strontiane se comportent comme les sels de chaux.

Sels de magnésie. — Le sulfate de magnésie produit un précipité abondant dans les dissolutions de silicates alcalins ; la précipitation de l'acide silicique, à l'état de silicate de magnésie hydraté, est quelquefois totale, mais assez souvent incomplète. En présence des sels ammoniacaux en excès suffisant, il ne se produit

pas de précipité, et la liqueur paraît contenir l'acide silicique à l'état de silicate double de magnésie et d'ammoniaque. La dissolution est assez stable, et ne laisse pas ordinairement déposer de silice quand on la porte à l'ébullition.

Sels métalliques. — La plupart des sels neutres formés par les oxydes métalliques donnent, dans les dissolutions de silicates alcalins, des précipités diversement colorés, qui renferment une certaine proportion d'acide silicique : quelques-uns d'entre eux peuvent être considérés comme des silicates nettement définis, tout à fait insolubles dans l'eau ; mais dans la plupart de ces précipitations les oxydes métalliques paraissent être à l'état de sels basiques, mélangés d'une certaine quantité de silice hydratée ; une partie de la silice reste dans la liqueur.

§ 3. — Dosage de l'acide silicique.

Nous indiquerons seulement de quelle manière on doit, en général, procéder au dosage de l'acide silicique dans les silicates, facilement ou difficilement attaquables par les acides : nous réservons pour les volumes suivants la description détaillée des analyses des silicates naturels ou artificiels, et celle des minerais métalliques qui renferment du quartz, de l'argile ou des silicates divers ¹.

¹ Nous devons présenter ici quelques considérations générales sur la porphyrisation des silicates : elles sont en grande partie applicables à tous les minéraux très-durs, qui doivent être réduits en poussière impalpable. Le silicate est d'abord *pulvérisé* dans un mortier de fonte ou d'acier, et la poudre est passée au tamis de soie. Il faut ensuite *porphyriser* cette poudre, dans un mortier d'agate, sur une plaque de porphyre ou dans un mortier d'Abitch, en acier fondu.

Pulvérisation. — Quand on écrase des matières dures dans un mortier métallique en les frappant fortement et longtemps avec le pilon, on détache toujours, du pilon et du mortier lui-même, une quantité appréciable du métal : la poudre qui a traversé le tamis renferme, avec le silicate proposé, une proportion variable de fonte ou d'acier. On néglige fréquemment la présence de ce métal dans les analyses industrielles, et on se contente de noter que l'analyse indique un peu plus de fer que n'en contient réellement la matière mise en opération. On ne peut pas agir ainsi pour les minéraux dont on veut déterminer la composition exacte ; il est nécessaire d'enlever au silicate pulvérisé la fonte (ou l'acier), qui a été détachée du pilon et du mortier. On peut y arriver par deux moyens : à l'aide d'un barreau aimanté ; en traitant la poudre par un acide faible, capable de dissoudre rapidement la matière métallique sans attaquer le silicate.

Le premier moyen est en même temps le plus simple et le plus certain ; il est applicable

SILICATES FACILEMENT ATTAQUABLES. — Considérons en premier lieu la détermination de l'acide silicique dans un silicate facilement attaquant, après porphyrisation, par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. La série des opérations est la suivante : le silicate porphyrisé est attaqué dans une capsule de porcelaine par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique : lorsque la décomposition paraît être complète, on évapore lentement à sec ; on chauffe pendant vingt-quatre heures à la température de 100 degrés le résidu desséché ; puis on le traite par le même acide qui a été employé pour l'attaque, plus ou moins étendu d'eau suivant la nature des oxydes qu'il faut dissoudre. La silice hydratée reste seule insoluble ; elle est lavée, séchée, calcinée et pesée. Pour obtenir un dosage exact de l'acide silicique, il faut prendre de nombreuses précautions, éviter bien des causes d'erreur : nous ferons connaître celles qui ont le plus d'importance.

à tous les minéraux qui ne sont pas eux-mêmes attirables par le barreau aimanté : on n'a qu'à étaler le silicate pulvérisé sur une feuille de papier verni, et à promener le barreau dans tous les sens jusqu'à ce qu'il n'enlève plus aucune parcelle de la poudre.

Le second moyen est d'une application plus difficile ; on n'arrive pas toujours à dissoudre toute la fonte sans attaquer une petite quantité du silicate lui-même, et lorsqu'on s'en aperçoit, il faut recommencer la pulvérisation d'une nouvelle partie de la matière proposée. Quand on pense avoir réussi à ne pas décomposer le silicate et à dissoudre tout le métal enlevé au mortier, il reste encore à laver et à sécher la poudre avant de la soumettre à la porphyrisation : la poudre desséchée contient une faible proportion de carbone, quand on s'est servi d'un mortier de fonte ; c'est le *graphite* de la fonte, lequel est insoluble dans les acides.

Il est bon d'observer que les mortiers de fonte ou d'acier sont toujours préférables aux mortiers de bronze : car les premiers n'ajoutent au silicate que de la fonte ou de l'acier, entièrement séparables par le barreau aimanté, facilement solubles (sauf un faible résidu de graphite) dans les acides très-faibles.

Les mortiers de bronze, au contraire, donnent des grenailles métalliques composées en grande partie de cuivre et d'étain ; elles ne peuvent être séparées par le barreau aimanté, et on ne parvient à les dissoudre que partiellement par l'acide azotique étendu ; en pulvérisant dans du bronze, on peut introduire dans l'analyse une quantité très-appreciable d'étain, quelquefois même du plomb, car la plupart des bronzes contiennent une proportion notable de ce métal, et il ne se dissout pas en entier dans l'acide azotique faible en présence de l'étain.

Porphyrisation. — On se sert presque toujours du mortier d'agate pour la porphyrisation des silicates pulvérisés : ils sont très-durs et résistent parfaitement à la trituration de la plupart des minéraux ; cependant ils sont rayés quelquefois, et leur surface est dépolie d'une manière très-sensible quand on y porphyrise des silicates d'une dureté exceptionnelle : la matière réduite en poudre impalpable est alors mélangée avec une petite quantité d'acide silicique provenant du mortier. On ne connaît aucun moyen de séparer cet acide silicique, ou d'en tenir compte dans les résultats de l'analyse. C'est là une cause d'erreur inévitable, mais fort heureusement elle n'a, dans la plupart des cas, qu'une im-

Acide employé. — On ne peut pas toujours employer indifféremment l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique : plusieurs silicates sont complètement attaqués par l'acide chlorhydrique et ne le sont que très-difficilement par l'acide azotique : pour les silicates également attaquables par les deux acides, il est nécessaire de se servir de l'un ou de l'autre suivant la nature des bases, et suivant les méthodes qui peuvent être appliquées à leurs séparations et à leurs dosages.

Les difficultés que présente le dosage de l'acide silicique ne sont pas tout à fait les mêmes quand on emploie l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique; nous devons donc examiner successivement de quelle manière on doit opérer avec l'un et avec l'autre acide.

Acide
azotique.

Lorsque le silicate a été complètement attaqué par l'acide azotique, on évapore à sec et on dessèche le résidu à la température de 100 degrés. Il n'y a aucune cause de perte pendant l'évapora-

portance extrêmement faible; l'acide silicique introduit par la porphyrisation est rarement en proportion assez forte pour compenser les pertes faites pendant les opérations de l'analyse.

Les plaques de porphyre sont employées quand on doit réduire en poudre impalpable un poids un peu fort d'une substance très-dure : la matière pulvérisée, délayée dans l'eau de manière à former une bouillie très-claire, est écrasée à l'aide d'une molette dont la face plane est également en porphyre.

Quand la porphyrisation est terminée (on s'en assure dans ce cas comme dans tous les autres, en essayant la matière entre deux ongles; on ne doit plus percevoir la sensation de grains appréciables), on enlève la bouillie avec un couteau, on la fait sécher au bain de sable ou dans une étuve. La poussière fine ainsi obtenue contient toujours une certaine quantité de matière détachée du porphyre et de la molette; sa composition peut s'écarter notablement de celle de la substance proposée. On ne doit donc jamais se servir de ce moyen de porphyrisation pour les minéraux, dans lesquels on veut doser avec exactitude l'acide silicique et les oxydes qui se trouvent dans le porphyre.

Le mortier d'Abitch, en acier fondu est employé pour réduire en poudre très-fine, par écrasement, les minéraux très-durs et très-résistants : il ne cède aux matières qu'on y traite qu'une petite quantité d'acier, qu'on enlève aisément, soit par le barreau aimanté, soit par un acide faible.

Lévigation. — Lorsqu'on a besoin d'obtenir une poudre d'une extrême ténuité, il faut soumettre à la lévigation la matière qu'on a porphyrisée; on la met en suspension dans l'eau, dans une grande capsule ou dans un vase en verre, de forme cylindrique, et à fond plat. On laisse en repos pendant un temps variable avec le degré de finesse qu'on désire obtenir, une demi-heure, une heure ou même davantage; puis on décante dans un second vase. On porphyrise de nouveau la partie de la matière qui s'est déposée, et on la traite de la même manière. La poussière extrêmement fine, qui se dépose à la longue des eaux décantées, est séchée à 100 degrés : c'est elle qui est employée pour l'analyse. Il n'y a, du reste, aucun inconvénient à filtrer les liqueurs décantées, mais cela est nécessaire seulement dans le cas où on est un peu pressé.

tion, quand elle est conduite avec une lenteur suffisante pour qu'il n'y ait pas de projections. Pendant la dessiccation, plusieurs azotates se décomposent en partie ; ce sont ceux d'alumine, de fer, de manganèse, généralement ceux des bases faibles ; les azotates des bases fortes ne résistent même pas tous à la température de 100 degrés, en présence de la silice hydratée ; les azotates alcalins sont décomposés un peu plus facilement que ceux de chaux, de baryte et de magnésie. Lorsqu'on analyse des silicates renfermant une certaine quantité d'alcalis, il se forme, pendant la dessiccation à 100 degrés, une proportion appréciable de silicates alcalins ; mais on peut admettre qu'il ne se produit pas de silicates alcalin-ferreux, tant que la température n'est pas élevée au-dessus de 100 degrés pendant la dessiccation.

Quand on traite par l'acide azotique la matière desséchée, on redissout aisément les alcalis, les terres alcalines, et même la plupart des oxydes métalliques ; mais on éprouve souvent une grande difficulté à dissoudre l'oxyde de fer et l'alumine. La couleur rouge du peroxyde de fer permet de reconnaître que cet oxyde n'est pas entièrement dissous ; mais l'alumine ayant à peu près le même aspect que la silice, il n'est pas possible de reconnaître si cette base est complètement redissoute par l'acide azotique. Il faut prolonger pendant au moins douze heures l'action de cet acide, opérer comme si la silice était exempte d'alumine, et vérifier, après la pesée, la pureté de la silice.

Le seul moyen dont on dispose pour éviter cette difficulté est de ne pas élever la température tout à fait à 100 degrés pendant la dessiccation. La décomposition des azotates de fer et d'alumine est alors moins avancée, et les deux oxydes se redissolvent ensuite bien plus aisément dans l'acide azotique. Il est vrai qu'en chauffant un peu moins le résidu de l'évaporation à sec, on s'expose à ne pas rendre la silice tout à fait insoluble dans l'acide ; cependant, il est possible d'éviter les deux écueils, de ne pas enlever à l'alumine et au peroxyde de fer leur facile solubilité, et d'obtenir l'insolubilité de la silice : il faut pour cela maintenir la température pendant la dessiccation entre des limites très-resserrées, entre 96 et 98 degrés ; il faut donc une grande attention pour arriver au résultat désiré.

On a, du reste, une autre raison pour ne pas chauffer jusqu'à 100 degrés le résidu de l'évaporation à sec, quand le silicate pro-

posé contient des alcalis ; la silice décompose facilement les azotates alcalins, et à la température de 100 degrés il se reforme, comme nous l'avons dit plus haut, une proportion appréciable de silicates alcalins. Quand ensuite on traite la matière desséchée par l'acide azotique, ces silicates sont décomposés de nouveau, et une partie de leur acide silicique se dissout dans la liqueur acide : on n'atteint donc pas le but proposé, de séparer complètement la silice. L'action de la silice sur les azotates alcalins devient plus énergique à mesure que la température est plus élevée ; on doit donc, pour limiter autant que possible cette action, chauffer le résidu de l'évaporation seulement au degré de chaleur nécessaire pour enlever à peu près à la silice sa solubilité dans les acides.

Ainsi, dans le cas des silicates contenant des alcalis, de l'alumine et de l'oxyde de fer, il convient de modifier un peu la marche générale indiquée précédemment, et de ne pas porter le résidu de l'évaporation à sec à une température supérieure à 98 degrés. Avec cette précaution, on peut arriver à laisser insoluble dans l'acide azotique à peu près toute la silice.

Supposons ce premier résultat obtenu, il reste à laver, à sécher, à calciner, et à peser la silice.

Le lavage n'offre aucune difficulté spéciale : on doit le commencer par une ou deux décantations à l'eau chaude, afin d'éviter l'action assez énergique que la liqueur azotique très-acide exercerait sur le papier, si on filtrait immédiatement. Ces décantations sont utiles également pour le lavage de la silice ; il se fait plus complètement et en moins de temps.

Quand on a fini de laver, on fait sécher lentement le filtre avec la silice ; on termine la dessiccation à la température la plus élevée que le papier puisse supporter sans se décomposer : on est arrivé alors à la partie la plus difficile des opérations, la calcination et la pesée. On sépare autant que possible la silice du filtre : on y parvient aisément lorsque le papier n'a pas été sensiblement attaqué par l'acide azotique, ou décomposé par une chaleur trop forte pendant la dessiccation ; on brûle le papier dans une capsule de platine, sous le moufle d'un four de coupelle, sur un feu de charbon, ou sur une lampe à alcool.

Le moufle doit être préféré pour la combustion du filtre, et en général pour la calcination des précipités, parce qu'il permet de chauffer aussi lentement et aussi fortement qu'on peut le désirer.

dans une atmosphère régulièrement oxydante, la température étant à peine le rouge sombre à l'entrée, et s'élevant au rouge vif au fond. Le courant d'air est d'ailleurs lent ou rapide à volonté; on le règle aisément en bouchant plus ou moins avec de l'argile les trois fentes par lesquelles l'air entrant par la porte du moufle pénètre dans le fourneau, appelé par le tirage énergique de la cheminée. Pour le cas spécial qui nous occupe maintenant, il est essentiel que le courant d'air soit très-lent et que la combustion du papier soit faite à basse température: la silice, dont le papier est imprégné, étant extrêmement légère, serait entraînée en grande partie hors de la capsule, si les gaz produits par la décomposition et par la combustion de la matière organique se dégageaient brusquement.

Quand le filtre est brûlé, on retire la capsule du moufle, on la laisse refroidir, puis on y met la silice hydratée et on reporte la capsule sous le moufle, en la mettant d'abord près de la porte, et en ne l'avancant que très-lentement jusqu'au fond. On chauffe au rouge pendant quelques minutes, on est alors bien certain d'avoir enlevé à l'acide silicique la totalité de l'eau combinée, on peut retirer la capsule. En prenant ces précautions, on peut arriver à chasser complètement l'eau combinée avec l'acide silicique, sans perdre une quantité notable de silice: si on chauffait rapidement au rouge, l'eau, en se dégageant brusquement, entraînerait une partie de la matière en dehors de la capsule. Il y aurait également perte très-notable de silice si on ne séparait pas le filtre pour le brûler à part. .

Supposons qu'on soit parvenu à éviter tout entraînement de la silice pendant la calcination; on pèse la matière dès qu'elle est refroidie; le poids absolu donne le dosage approximatif de l'acide silicique contenu dans le silicate proposé. Lorsqu'il s'agit d'analyses industrielles, pour lesquelles une très-grande exactitude n'est pas indispensable, il n'est pas nécessaire de prendre d'autre précaution que de peser la silice calcinée dès qu'elle est froide; on reconnaît à son aspect si elle est à peu près pure. Lorsqu'il s'agit, au contraire, de déterminer exactement la composition de minéraux silicatés, il faut opérer avec beaucoup plus de soins pour obtenir une pesée rigoureuse, et vérifier ensuite la pureté de la silice.

La silice calcinée est pulvérulente et très-hygrométrique; elle absorbe, pendant son refroidissement au contact de l'air, une pro-

portion très-appreciable d'humidité ; la pesée de la silice refroidie de cette manière donnerait un nombre un peu trop fort. On se met à l'abri de cette cause d'erreur en plaçant la capsule, dès qu'elle est retirée du moufle, sous une cloche contenant de l'air desséché par de la chaux caustique, ou par de l'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on pèse la silice dans la capsule sur une balance de précision enfermée dans une cage en verre, l'air contenu dans la cage étant maintenu à peu près sec au moyen de la chaux caustique.

Malgré ces précautions, la silice absorbe encore un peu d'humidité ; mais sa quantité est tellement faible qu'elle compense à peine la perte de silice faite pendant la calcination : la pesée donne un nombre trop faible plutôt qu'un nombre trop fort.

Après avoir pesé la silice, on vérifie sa pureté en la traitant par une dissolution un peu étendue de potasse pure, chauffée modérément, à 50 ou à 60 degrés. La silice, quand elle est pure, se dissout entièrement en quelques heures ; lorsque, au contraire, la silice contient des corps étrangers, alumine incomplètement redissoute par l'acide azotique, silicate imparfaitement attaqué par cet acide, elle ne se dissout pas en entier dans la liqueur alcaline étendue.

Il est bien rare qu'on obtienne de la silice d'une pureté absolue, entièrement soluble dans une dissolution faible de potasse ; on a presque toujours un léger trouble dans la liqueur alcaline. Il ne faut pas, quand ce trouble se manifeste, considérer la pesée de la silice comme inexacte ; en recommençant les opérations, on arriverait à peu près certainement au même résultat. Il faut admettre que la silice est trop impure pour servir au dosage, seulement dans le cas où la dissolution étendue de potasse, après douze heures d'action, laisse insoluble une quantité appreciable de matière, assez lourde pour se rassembler au fond de la fiole. Il ne faudrait pas employer, pour vérifier la pureté de la silice, une dissolution concentrée de potasse, parce qu'elle pourrait dissoudre l'alumine et même le silicate inattaqué par l'acide azotique, dont on cherche à constater la présence dans la silice.

Le carbonate de soude, en dissolution moyennement concentrée, dissout assez bien la silice ; il n'agit pas sensiblement sur l'alumine et sur les silicates inattaqués par l'acide azotique ; ce

réactif peut être employé aussi avantageusement que la dissolution étendue de potasse pour reconnaître la pureté de la silice.

En résumé, les difficultés principales que présente le dosage de l'acide silicique, quand on attaque les silicates par l'acide azotique, résultent : de la faible solubilité de certains oxydes, peroxyde de fer, alumine, etc., dans l'acide azotique, après une dessiccation prolongée ; de l'action exercée à une température voisine de 100 degrés par la silice hydratée sur les azotates alcalins ; de la légèreté de la silice calcinée et de la facilité avec laquelle elle est partiellement entraînée hors de la capsule pendant la calcination ; enfin de l'hygrométrie de la silice calcinée.

La plupart des silicates qui ne renferment pas une trop forte proportion d'acide silicique sont rapidement attaqués par l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils ont été bien porphyrisés, et la plus grande partie de la silice se sépare sous forme d'une gelée transparente. L'évaporation à sec doit être conduite avec une grande lenteur, surtout vers la fin, parce que la matière gélatineuse produit des projections pendant tout le temps nécessaire à la dessiccation ; ces projections sont d'autant plus vives que l'on chauffe plus rapidement. On ne parvient pas toujours à les éviter complètement en élevant la température avec une grande lenteur, et il faut très-souvent agiter constamment la matière avec une baguette de verre, depuis le moment où, la plus grande partie de la liqueur étant évaporée, toute la masse contenue dans la capsule ne forme plus qu'une gelée, jusqu'à la dessiccation à peu près parfaite.

Acide
chlor-
hydrique.

Ces projections ne sont pas autant à craindre quand l'acide silicique est séparé lentement de ses combinaisons par les acides et prend la forme de grumeaux : il est par conséquent prudent de se servir, pour l'attaque des silicates, d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique assez étendu pour que la décomposition des silicates se fasse progressivement et non pas avec rapidité. Nous parlons de ces projections à propos de l'emploi de l'acide chlorhydrique, parce qu'elles sont plus à craindre quand on se sert de cet acide ; on arrive plus aisément, avec l'acide azotique, à éviter la formation de la gelée siliceuse. D'ailleurs, avec l'un comme avec l'autre acide, dès que l'acide silicique se sépare en gelée volumineuse, il ne faut pas négliger les précautions que nous venons d'indiquer, chauffer très-lentement, et agiter constamment pendant toute la fin de l'évaporation.

Lorsque la matière est bien sèche, on chauffe la capsule à 100 degrés, et on la maintient à cette température pendant environ vingt-quatre heures : on fait ensuite digérer à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; quand tous les oxydes paraissent dissous par cet acide, on filtre, on lave la silice, on la sèche, on la calcine et on la pèse avec les précautions déjà indiquées.

En employant l'acide chlorhydrique, on n'a pas autant de difficultés qu'avec l'acide azotique à redissoudre l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et l'alumine, desséchés à 100 degrés. Pour les silicates contenant des alcalis, les chlorures ne sont pas décomposés par la silice hydratée aussi facilement que les azotates ; mais l'acide chlorhydrique présente des inconvénients plus graves, qu'on n'a pas à redouter lorsqu'on se sert de l'acide azotique. Pendant l'évaporation à sec de l'acide chlorhydrique, il y a toujours une petite quantité de silice, et une proportion appréciable des divers chlorures, entraînés par la vapeur d'eau et par les vapeurs acides ; les chlorures alcalins et les chlorures des métaux proprement dits sont ceux pour lesquels cet entraînement est le plus sensible. On peut limiter cette cause de perte, mais sans la rendre jamais négligeable, en conduisant l'évaporation avec une grande lenteur ; on la rend plus forte en chauffant rapidement.

En outre, les chlorures alcalins, lorsqu'ils sont en quantité un peu grande, cristallisent vers la fin de l'évaporation ; les cristaux décrépitent quelquefois avec vivacité, lorsqu'on porte le résidu de l'évaporation à la température de 100 degrés. Pour éviter cette décrépitation et la perte de matières qui pourrait en résulter, il faut avoir soin de pulvériser dans la capsule même le résidu de l'évaporation avant de le chauffer jusqu'à 100 degrés.

On voit, d'après ce qui précède, que si d'un côté, dans l'attaque des silicates par l'acide azotique, il est plus difficile de rendre la silice complètement insoluble, et de redissoudre certains oxydes, tels que l'alumine et le peroxyde de fer, d'un autre côté on n'a pas à craindre les pertes de silice et d'oxydes qu'il est impossible d'éviter quand on se sert de l'acide chlorhydrique. Il en résulte qu'on doit préférer l'acide azotique toutes les fois que les silicates sont complètement attaquables par cet acide, et que les séparations et les dosages des oxydes ne présentent pas trop de difficultés en présence de l'acide azotique.

L'acide sulfurique attaque complètement un certain nombre de silicates, sur lesquels les acides azotique et chlorhydrique n'exercent qu'une faible action : cependant on emploie rarement cet acide, parce qu'il rend ordinairement très-difficiles les séparations et les dosages des bases que renferment presque tous les silicates : oxyde de fer, alumine, chaux, etc. Nous présenterons quelques observations sur l'emploi de l'acide sulfurique.

Acide
sulfurique.

Le silicate proposé, réduit en poudre très-fine ou porphyrisé, est placé dans une grande capsule de platine avec un petit excès d'acide sulfurique étendu ; on laisse l'acide agir pendant plusieurs heures à une température modérée ; on a soin de remettre fréquemment le silicate en suspension, en le remuant avec la spatule. L'acide étendu décompose lentement le silicate et dissout les oxydes ; l'acide sulfurique concentré agirait d'abord plus énergiquement, mais son action serait bientôt entravée par le dépôt des sulfates formés ; plusieurs sont insolubles dans l'acide concentré, tandis qu'ils se dissolvent aisément dans l'acide étendu. Quand l'action de l'acide sulfurique ne paraît plus faire de progrès à une température voisine de 100 degrés, on chauffe progressivement et très-lentement jusqu'au rouge sombre, afin de chasser avec une grande lenteur, d'abord l'eau, ensuite l'acide en excès. On cesse de chauffer peu de temps après que les vapeurs d'acide sulfurique ont disparu.

La matière desséchée contient la silice anhydre, des sulfates et des oxydes. On fait chauffer cette matière avec un peu d'acide sulfurique étendu, afin de redissoudre les oxydes dont les sulfates ont été décomposés au rouge sombre. Il faut ensuite laver pendant très-longtemps avec de l'eau bouillante pour dissoudre tous les sulfates. La silice anhydre est pulvérulente et par conséquent très-facile à laver ; mais plusieurs sulfates, notamment ceux de chaux et d'oxydes de plomb, sont très-peu solubles, et, pour les enlever complètement à la silice, il faut prolonger le lavage et employer de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Les sulfates de baryte et de strontiane ne sont pas tout à fait insolubles dans l'eau acidulée ; mais on ne peut pas espérer de les dissoudre en totalité, même quand le silicate proposé ne renferme que de très-petites quantités des deux terres alcalines.

La silice, bien lavée, est séchée, calcinée et pesée ; la calcination et la pesée doivent être faites avec les précautions indiquées

précédemment. Après avoir pris le poids de la silice, il est nécessaire de vérifier qu'elle n'est pas mélangée avec des sulfates, insolubles ou peu solubles, de baryte, de strontiane, de chaux, etc. A cet effet, on la fait chauffer pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de l'ébullition, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; la silice se dissout à peu près en totalité, les sulfates sont transformés en carbonates insolubles. On est averti de la présence des sulfates, mélangés avec la silice, quand on voit au fond de la fiole, dans laquelle on a fait agir la dissolution alcaline, un dépôt blanc, pulvérulent. Ce dépôt, bien lavé à l'eau bouillante, est traité par l'acide azotique, qui dissout les carbonates ; à la liqueur on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu ; on évapore à sec, on calcine et on pèse.

En opérant ainsi, on reproduit les sulfates qui avaient été pesés avec la silice, et on peut évaluer la proportion de cette dernière avec une approximation suffisante.

Observation. — La partie la plus délicate de ces opérations est l'évaporation à sec ; l'expulsion de l'acide sulfurique en excès oblige à chauffer jusqu'au rouge sombre, et à cette température élevée, il est difficile de régler l'évaporation de l'acide ; si les vapeurs se dégagent un peu rapidement, elles entraînent une notable quantité de matières contenues dans la capsule. D'ailleurs cette perte par entraînement n'est pas la seule qu'il faille éviter ; il y a presque toujours des projections, lorsqu'on chauffe un peu trop rapidement vers la fin de l'évaporation ; aussi faut-il une grande habitude et une attention soutenue pour conduire à bonne fin l'attaque d'un silicate par l'acide sulfurique.

SILICATES PEU ATTAQUABLES PAR LES ACIDES. — La détermination de l'acide silicique dans les silicates peu attaquables par les acides présente des difficultés bien plus grandes que celles que nous venons de signaler ; il faut d'abord rendre ces silicates facilement attaquables en les chauffant avec un certain excès d'alcalis, de carbonates alcalins, de carbonates de baryte, de chaux ou d'oxyde de plomb ; on traite ensuite la matière par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec ; on reprend par un acide qui laisse la silice seule insoluble. Nous exposerons successivement les difficultés spéciales qu'apporte au dosage de

la silice l'introduction de chacun des oxydes qu'on peut employer pour faciliter l'attaque des silicates par les acides.

Le silicate porphyrisé est fondu au creuset d'argent avec 2 ou 3 parties de potasse pure ; la matière est traitée par l'eau (après refroidissement) et séparée du creuset ; ce dernier est lavé avec soin et retiré de la capsule. Cette première partie des opérations étant terminée, on verse peu à peu dans la capsule de l'acide chlorhydrique en quantité assez grande pour rendre la liqueur fortement acide ; l'acide silicique, séparé des bases, reste en partie dissous, le reste se dépose en gelée très-volumineuse. On évapore progressivement jusqu'à siccité à une température très-modérée, en agitant constamment vers la fin de l'évaporation, pour éviter les projections.

Alcalis
caustiques.

La masse à peu près desséchée contient : la silice hydratée, les chlorures des métaux du silicate, du chlorure de potassium en grand excès, et en partie, sinon en totalité, en cristaux de dimensions appréciables. Il est indispensable de pulvériser ces cristaux dans la capsule même, avant d'achever la dessiccation, car si on les chauffait un peu rapidement à 100 degrés, ils donneraient lieu à des décrépitations qui feraient perdre une partie appréciable de matière. On se sert, pour pulvériser les cristaux, d'un pilon d'agate, qu'on lave ensuite avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Cela fait, on porte la capsule à la température de 100 degrés, et on l'y maintient pendant vingt-quatre heures ; on traite ensuite par l'eau et l'acide chlorhydrique ; on achève le dosage de la silice comme nous l'avons dit pour les silicates facilement attaquables par les acides ; la seule différence importante à signaler, c'est qu'en raison de la présence du chlorure alcalin en excès le lavage de la silice est beaucoup plus long.

Le dosage de la silice est rarement très-exact. Il est, en effet, bien difficile d'éviter tout à fait les projections vers la fin de l'opération ; et surtout il est à peu près impossible de rendre la silice complètement insoluble en présence de l'excès de chlorure de potassium ; il se forme toujours, pendant la dessiccation, une petite quantité de silicate alcalin, que l'acide chlorhydrique étendu dissout ensuite presque en totalité. Il est bon d'observer que toutes les causes d'erreur tendent à faire trouver moins d'acide silicique que n'en contient le silicate proposé, du moins quand toutes les opérations ont été faites avec les soins convenables ; cette observa-

tion peut être utile dans la discussion des résultats donnés par l'analyse, pour les minéraux dont on cherche à établir la composition.

On ne peut pas employer l'acide azotique pour attaquer un silicate, après fusion au creuset d'argent avec la potasse ; on n'arriverait pas à rendre toute la silice insoluble ; pendant la dessiccation du résidu de l'évaporation à sec, il se formerait une proportion très-notable de silicate alcalin, par l'action de la silice sur l'azotate de potasse. Il ne serait possible d'éviter la formation de ce silicate qu'en opérant la dessiccation à une température bien inférieure à 100 degrés ; mais alors la silice hydratée ne perdrait pas entièrement sa solubilité dans l'eau et dans l'acide.

Observation. — Il se forme toujours pendant la fusion avec la potasse une quantité très-appreciable d'oxyde d'argent ; cet oxyde se détache en grande partie du creuset quand on traite la matière fondue par l'eau ; il s'en détache en totalité et passe à l'état de chlorure, quand on verse l'acide chlorhydrique dans la capsule de porcelaine avant d'avoir retiré le creuset et la spatule.

Dans les deux cas, la liqueur chlorhydrique, que l'on évapore à sec, contient du chlorure d'argent.

Le chlorure n'est pas redissous complètement par l'acide chlorhydrique étendu, après la dessiccation des matières ; il en reste une partie avec la silice ; on reconnaît sa présence à la couleur violacée ou grise, que prend la silice à la lumière diffuse pendant le lavage et pendant la dessiccation du filtre. Lorsque cette coloration indique la présence d'une trace de chlorure, on peut négliger son influence sur la pesée de la silice, avec d'autant plus de raison qu'une partie du chlorure est volatilisée pendant la calcination. Mais cela n'est plus permis quand la silice est colorée d'une teinte sensible, car alors elle contient un poids appreciable de chlorure d'argent.

On s'aperçoit ordinairement de la présence du chlorure d'argent avant la fin du lavage de la silice, et alors il faut profiter de ce que le filtre est encore humide pour dissoudre le chlorure métallique. Quand le lavage de la silice est terminé, on place l'entonnoir sur une fiole vide, on lave la silice avec de l'acide azotique très-étendu, jusqu'à ce que le chlorure d'argent ait repris sa couleur blanche, puis on lave successivement avec de l'eau pour enlever l'acide, avec de l'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent, et enfin avec de l'eau, pour enlever

les sels ammoniacaux et l'ammoniaque. La silice ainsi purifiée est ensuite traitée comme d'ordinaire. Si on ne constate la présence du chlorure d'argent qu'après avoir séché la silice, il faut la traiter comme nous venons de l'indiquer, mais en opérant dans une capsule et sur un second filtre ; on a deux filtres à brûler, ce qui augmente un peu la perte de silice, et ce qui rend un peu plus incertaine la correction que l'on doit faire subir au poids de la silice pour les cendres du papier.

Le silicate porphyrisé est mélangé avec 3 ou 4 parties de carbonate de soude, et chauffé jusqu'à fusion parfaite dans un creuset de platine ; la matière fondue est détachée du creuset à l'aide de l'artifice précédemment indiqué, par immersion brusque du creuset dans l'eau froide ; la spatule reste ordinairement engagée dans la matière solidifiée ; dès que le creuset a été lavé et retiré, on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique ; il se produit une vive effervescence, qui est due à la décomposition du carbonate de soude ; la matière se désagrège lentement dans la liqueur, qu'on doit rendre de plus en plus acide.

Carbonates
alcalins.

L'acide silicique ne se sépare presque jamais sous forme de gelée ; elle recouvre incessamment la surface entière du culot d'un enduit, fortement adhérent, qui s'oppose à l'action de l'acide, et qu'il faut détacher fréquemment avec une baguette de verre. On reconnaît que la décomposition des silicates est achevée, à ce qu'il ne reste plus dans la capsule aucun fragment un peu consistant, qui résiste à la pression de l'agitateur. On retire alors la spatule de platine, on la lave à l'eau chaude, puis on commence la série des opérations que nous avons exposées ci-dessus, en parlant de l'emploi de la potasse : évaporation à sec à chaleur douce ; dessiccation du résidu à une température un peu inférieure à 100 degrés ; reprise par l'acide chlorhydrique, étendu de son volume d'eau ; lavage, dessiccation et calcination de la silice. Les précautions à prendre sont à très-peu près les mêmes que lorsqu'on se sert des alcalis caustiques pour rendre les silicates attaquables par les acides. La fin de l'évaporation présente peut-être moins de difficulté, quand la silice n'a pas formé gelée ; les projections ne sont pas aussi vives. Le platine ne s'oxyde pas, comme l'argent, pendant la fusion ; on n'a pas à faire la purification de la silice.

Les opérations qui conduisent au dosage de la silice sont donc

un peu plus faciles quand on a fondu les silicates avec les carbonates alcalins ; la fusion elle-même dans un creuset de platine exige moins de précautions que l'attaque par la potasse au creuset d'argent ; enfin, pour l'exactitude du dosage de la silice, pour les difficultés que la présence des alcalis introduit dans la détermination des oxydes contenus dans les silicates, il n'y a aucune différence appréciable entre l'emploi des deux réactifs, alcalis caustiques, carbonates alcalins. De là résulte qu'on doit toujours préférer la fusion avec les carbonates alcalins pour rendre les silicates attaquables par les acides ; on ne se sert des alcalis caustiques que dans un petit nombre de cas spéciaux, par exemple lorsqu'il est nécessaire de dissoudre dans l'eau seule certains composés alcalins, formés pendant la fusion.

Carbonate
de baryte.

On n'emploie que très-rarement le carbonate de baryte, d'abord parce qu'on ne peut pas toujours se procurer des quantités suffisantes de ce minéral parfaitement pur, ensuite et principalement parce que la plupart des silicates contiennent de la chaux, et que la séparation des deux terres alcalines présente des difficultés. On cherche ordinairement à n'utiliser l'action de la baryte sur les silicates que dans l'opération destinée spécialement au dosage des alcalis ; l'acide silicique et les autres oxydes sont déterminés sur une autre partie du silicate, après fusion avec le carbonate de soude. Il est cependant toujours utile de doser une seconde fois l'acide silicique dans l'attaque par le carbonate de baryte ; par là on obtient une vérification du premier dosage, et en même temps on acquiert la certitude de l'action complète de la baryte sur le silicate.

Le silicate et le carbonate de baryte, porphyrisés séparément, sont mélangés très-intimement par une longue trituration dans un mortier d'agate, dans la proportion de 1 partie du silicate avec 1 ou avec 3 parties du carbonate, suivant la température à laquelle on veut opérer. Il n'y a aucun avantage réel à chauffer le mélange assez fortement pour le faire entrer en fusion parfaite.

On doit même craindre de perdre une partie des alcalis par volatilisation ; nous conseillons donc d'employer 3 parties de carbonate de baryte et de chauffer le mélange seulement au rouge, pendant une demi-heure, ou pendant une heure au plus, suivant la composition du silicate.

On a intérêt à limiter le plus possible la durée de la calcination et l'élévation de la température, afin de ne pas dépasser le but réellement utile, qui est de rendre le silicate proposé complètement, mais lentement, attaquant par les acides un peu étendus. En opérant ainsi, on évite à peu près complètement la volatilisation des alcalis ; la matière à peine agglomérée se détache avec facilité du creuset ; elle se laisse aisément pulvériser ; les silicates qu'elle contient ne s'attaquent pas rapidement par les acides ; la silice ne se sépare pas en une gelée volumineuse, et par conséquent on n'a pas à craindre de vives projections vers la fin de l'évaporation à sec.

On perd tous ces avantages en employant une faible proportion de baryte, et en chauffant jusqu'à fusion ; nous ne nous arrêtons pas à la description de cette dernière manière d'opérer, nous considérerons seulement la première.

Le mélange intime du silicate avec trois parties de carbonate de baryte est chauffé au rouge dans un creuset de platine ; la matière, détachée du creuset, est pulvérisée, puis traitée dans une capsule de porcelaine par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique étendu. Le choix entre ces deux acides dépend exclusivement de la nature des oxydes qu'on devra séparer des alcalis, et de la marche qu'on désire adopter pour le dosage de ces derniers. On laisse l'acide agir pendant plusieurs heures à une température très-modérée ; les silicates sont décomposés lentement, et la plus grande partie de la silice se sépare ordinairement sous forme de grumeaux. Quand l'attaque paraît à peu près complète, on évapore lentement à sec, on maintient le résidu de l'évaporation exposé pendant vingt-quatre heures à une température un peu inférieure à l'ébullition, on reprend ensuite par un acide étendu.

La silice, restée seule insoluble, est lavée avec de l'eau bouillante, séchée, calcinée et pesée avec les précautions ordinaires. Pour ce qui concerne le dosage de la silice, il est à peu près indifférent de se servir d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique ; l'azotate de baryte résiste un peu moins bien que le chlorure de barium à l'action de la silice hydratée : aussi faut-il apporter plus d'attention, quand on a employé l'acide azotique, à ne pas élever la température au delà de 97 ou de 98 degrés, pendant la dessiccation. A ce degré de chaleur, il ne se reforme pas une propor-

tion appréciable de silicate de baryte. Il faut aussi laver un peu plus longtemps la silice pour lui enlever la totalité de l'azotate de baryte, parce que ce sel est moins rapidement dissous par l'eau que le chlorure de barium.

Carbonate
de chaux
et chaux
caustique.

Les considérations que nous avons présentées relativement au carbonate de baryte s'appliquent également au traitement des silicates par le carbonate de chaux, et par la chaux caustique. On peut n'employer que très-peu de chaux, et chauffer la matière à une température assez élevée pour la faire entrer en fusion parfaite; mais il nous paraît préférable de mélanger intimement avec le silicate porphyrisé de 1 1/2 à 2 parties de chaux caustique, ou la quantité correspondante de carbonate de chaux, et de chauffer seulement au rouge vif. A cette température, la terre alcaline agit sur le silicate avec une énergie suffisante pour le rendre complètement attaquable par les acides. La matière calcinée, à peine agglomérée, est séparée du creuset, pulvérisée et traitée par l'acide azotique étendu. On laisse l'acide agir pendant plusieurs heures, puis on évapore à sec, on chauffe le résidu à une température un peu inférieure à 100 degrés; on reprend par l'acide azotique; la silice est ensuite lavée, séchée, calcinée et pesée.

Il ne faudrait pas employer l'acide chlorhydrique pour attaquer les silicates, après les avoir chauffés avec un excès de chaux; la dessiccation parfaite d'une quantité un peu grande de chlorure de calcium n'est pas facilement obtenue à la température de 100 degrés; or, on ne peut chauffer plus fortement, parce que la silice hydratée agirait sur les chlorures et sur les oxydes, et reformerait une proportion appréciable de silicates.

Observation. — Lorsqu'on a suivi la marche que nous venons d'indiquer pour rendre les silicates attaquables, en les chauffant avec un excès de carbonate de baryte, de carbonate de chaux ou de chaux caustique, on obtient quelquefois, pour la silice, un poids plus fort que celui obtenu après l'attaque au carbonate de soude. Cela provient toujours de ce qu'on n'a pas apporté les soins convenables à faire le mélange du réactif alcalin-terreux avec les silicates; l'action de la baryte ou de la chaux ne s'est pas exercée sur toutes les parties des silicates, et quand ensuite on traite par un acide, les parties non attaquées par la terre alcaline ne sont pas complètement décomposées. On s'assure aisément de ce fait en mettant la silice en suspension dans une

dissolution alcaline un peu étendue, et en faisant chauffer doucement pendant quelques heures : les parties inattaquées des silicates restent indissoutes. Quand la proportion de la matière insoluble dans la liqueur alcaline est un peu considérable, il faut recommencer l'attaque par le carbonate alcalin-terreux, ou par la chaux caustique, et apporter alors la plus grande attention à rendre parfaitement intime le mélange du réactif avec les silicates porphyrisés.

Lorsque, au contraire, la silice se dissout entièrement dans la dissolution alcaline, on est certain que son poids ne peut être trop fort : on est alors averti que la proportion de silice donnée par l'attaque au carbonate de soude est trop faible, et que dans cette attaque on a fait des pertes appréciables.

On peut se servir indifféremment d'oxyde ou de carbonate de plomb pour rendre les silicates attaquables par les acides ; on fait un mélange à peu près intime de 1 partie de silicate avec 2 parties de litharge pure, réduite en poussière fine, ou avec la quantité correspondante de carbonate de plomb ; ce mélange est chauffé jusqu'à fusion parfaite, dans un creuset de platine, et sous le moufle d'un four de coupelle. On retire le creuset du moufle et on le refroidit brusquement par immersion dans l'eau. Quand le creuset a été lavé et retiré, on sèche le culot fondu, et on le concasse en gros sable, en prenant toutes les précautions nécessaires pour ne pas perdre de matières par la projection des éclats ; on met le sable dans une capsule contenant une petite quantité d'eau, on ajoute de l'acide azotique, et on laisse le silicate s'attaquer lentement à une chaleur douce.

Oxyde
de plomb.

Quand la décomposition paraît complète, on évapore à sec, on dessèche pendant vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition ; on reprend le résidu par l'acide azotique étendu, et on lave très-longtemps la silice à l'eau bouillante. L'azotate de plomb se dissout assez lentement, ce qui oblige à prolonger les lavages presque autant que lorsqu'il s'agit d'enlever des sels alcalins à la silice, après une fusion avec les alcalis. La silice est ensuite séchée, calcinée et pesée. Le dosage est assez exact quand on opère avec les soins convenables ; la liqueur peut, en général, servir à la détermination des oxydes et des alcalis ; pour la plupart des silicates, il est possible de faire tous les dosages sur la même quantité de matière, et c'est là un avantage qui compense

la difficulté que l'on éprouve à conduire la fusion avec l'oxyde de plomb de manière à éviter toute réduction de l'oxyde métallique.

L'acide chlorhydrique ne convient pas aussi bien que l'acide azotique pour attaquer le silicate plombeux; le chlorure de plomb est peu soluble à froid, il est un peu plus soluble à la température de l'ébullition, mais il cristallise avec une grande facilité par refroidissement des liqueurs chaudes, qui en contiennent cependant de très-faibles quantités. En raison de ces propriétés, on aurait les plus grandes peines à le dissoudre complètement après l'évaporation à sec.

Bisulfate
d'ammo-
niaque.

Le bisulfate d'ammoniaque est employé pour attaquer un certain nombre de minéraux oxydés, le fer titané par exemple, qui résistent à l'acide chlorhydrique, et même à l'acide sulfurique à la température de l'ébullition. Plusieurs de ces minéraux sont, ou peuvent être mélangés avec du quartz ou avec des silicates, et il est utile d'indiquer de quelle manière on arrive à déterminer la proportion du quartz et celle de l'acide silicique. Nous donnerons seulement la marche générale de l'opération, sans entrer dans les détails et sans insister sur les difficultés qu'entraîne la présence des bases, dont les sulfates sont peu solubles ou insolubles.

Opération. — Le minéral (que nous supposons être un mélange de quartz, d'un silicate, et d'oxydes), parfaitement porphyrisé, est placé dans un grand creuset de platine, avec 5 ou 6 parties de bisulfate d'ammoniaque, auquel on ajoute un petit excès d'acide sulfurique pur.

Le creuset est chauffé lentement, jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à donner des vapeurs blanches; on élève peu à peu la température, à mesure que les vapeurs diminuent d'intensité; le creuset est maintenu pendant quelque temps au rouge sombre; on le retire du feu un peu avant que l'excès d'acide sulfurique ait été volatilisé en totalité. Dans cette opération, l'ammoniaque sert seulement à retenir l'acide, à retarder sa volatilisation et à permettre de le faire agir pendant quelques heures sur le minéral proposé, à une température voisine du rouge sombre.

Lorsque le creuset est tout à fait refroidi, on le plonge dans une capsule de porcelaine, contenant un volume d'eau un peu considérable, et on laisse la matière se désagréger; on retire ensuite le creuset et la spatule, on les lave avec soin à l'eau chaude. Les sulfates formés pendant la calcination se dissolvent,

en même temps que la portion non décomposée du sulfate d'ammoniaque. La partie insoluble comprend : le quartz qui n'est pas sensiblement attaqué; la silice du silicate, et quelquefois une partie du minéral qui a résisté à l'action de l'acide sulfurique. La couleur et l'aspect de la matière insoluble dans l'eau indiquent ordinairement, d'une manière très-nette, si l'attaque n'a pas été complète; dans ce cas, il faut recevoir la matière indissoute sur un filtre, la laver avec soin, sécher le filtre, brûler le papier, et soumettre de nouveau à l'action du bisulfate d'ammoniaque les cendres du filtre et la matière qu'on en a séparée.

On recommence ces opérations successives, calcination avec le bisulfate, traitement par l'eau, jusqu'à ce qu'on soit bien certain d'avoir attaqué tout le minéral.

On obtient ainsi : une partie insoluble, mélange de quartz et de silice; une liqueur, plus ou moins acide, qui renferme à l'état de sulfate tous les oxydes du minéral proposé. Nous n'avons à nous occuper ici que de la partie insoluble. On en prend le poids après l'avoir calcinée, et en ne négligeant aucune des précautions que nous avons indiquées pour le dosage de la silice; puis on la fait chauffer pendant quelques heures dans une dissolution alcaline un peu étendue; on pèse enfin le quartz resté seul indissous, et en comparant les deux pesées on conclut, par différence, la proportion de l'acide silicique du silicate.

On ne doit pas espérer une très-grande exactitude dans cette détermination; la silice est très-légère et facilement entraînée par les vapeurs d'acide sulfurique; il est à peu près impossible de ne pas en perdre une certaine quantité, quand bien même on parvient à conduire avec la lenteur convenable les attaques réitérées par le bisulfate d'ammoniaque, et à éviter les projections.

Certains minéraux résistent à l'action du bisulfate d'ammoniaque, et ne peuvent être attaqués complètement que par une ou plusieurs fusions avec le bisulfate de potasse; l'opération est conduite à peu près comme celle dont nous venons de nous occuper, la seule différence importante est dans la température à laquelle on termine la calcination. Le bisulfate de potasse n'est transformé en sulfate neutre que bien au-dessus du rouge sombre; il faut chauffer jusqu'au rouge vif le mélange du minéral proposé avec le réactif. A cette température, le quartz et tous les silicates sont attaqués complètement par le sulfate alca-

Bisulfate
de potasse.

lin ; la matière fondue contient, avec les sulfates divers, neutres ou encore un peu acides, la totalité de l'acide silicique combiné avec l'alcali. Pour arriver au dosage de l'acide silicique, il faut traiter cette matière comme un silicate attaquable par les acides, séparer l'acide silicique de l'alcali, le rendre insoluble. Enfin, on a quelquefois à enlever à la silice, avant de la peser, certains corps, comme l'acide titanique et l'acide tantalique, qui perdent à peu près aussi facilement leur solubilité dans l'eau et dans les acides.

Il est à peu près impossible d'obtenir un dosage suffisamment approximatif de l'acide silicique, existant à l'état de quartz ou de silicate, dans les minéraux qu'on est obligé d'attaquer par le bisulfate de potasse ; les opérations qui conduisent au dosage sont trop nombreuses, les causes de pertes sont trop importantes. En outre, on n'a point encore trouvé le moyen de reconnaître quelle est la proportion du quartz, et quelle est celle de l'acide silicique combiné. Nous reviendrons sur ces difficultés en parlant des procédés d'analyse applicables aux minéraux du titane et du tantale.

Fluorure
d'ammonium
et acide
fluorhydrique

On utilise quelquefois, dans les analyses des silicates, l'action du fluorure d'ammonium à une température un peu supérieure au rouge sombre, ou celle de l'acide fluorhydrique, à la température ordinaire. Ces deux réactifs peuvent effectivement rendre de très-grands services pour la détermination des bases combinées avec l'acide silicique, et dispenser d'une attaque par les carbonates de chaux ou de baryte pour le dosage des alcalis. Mais ils ne permettent pas d'évaluer l'acide silicique lui-même, et pour ce motif nous n'aurions pas à nous en occuper dans le présent chapitre. Nous pensons cependant devoir présenter ici quelques considérations générales sur leur emploi, afin de réunir toutes les méthodes qui peuvent être appliquées à l'analyse des silicates.

FLUORURE D'AMMONIUM. — Le silicate proposé, réduit en poudre impalpable, est placé dans un creuset de platine avec 4 ou 5 parties de fluorure d'ammonium ; le creuset est chauffé lentement au rouge sombre, ou même à une température un peu plus élevé. Dès que le fluorure commence à entrer en fusion, on doit avoir soin de remuer constamment les matières avec une spatule de platine, afin d'obtenir un mélange aussi intime que possible du silicate avec le réactif. Le feu doit être poussé de telle manière que la fusion se fasse avec lenteur, sans boursoufflement et sans projections.

Le silicate est rapidement et complètement attaqué, l'acide silicique est transformé en fluorure de silicium, qui se volatilise, en même temps qu'une grande partie du fluorure d'ammonium ; les oxydes passent à l'état de fluorures ; il se dégage, pendant toute la durée de la réaction, du gaz ammoniac et de la vapeur d'eau. Pour la plupart des silicates, la réaction est terminée en moins d'un quart d'heure. .

On retire le creuset du feu et on le refroidit brusquement par immersion dans l'eau, afin de pouvoir détacher plus aisément les matières qu'il contient. Quand le creuset a été retiré et lavé, quand les fluorures se sont dissous ou désagrégés, on évapore la plus grande partie du liquide, puis on fait passer le tout, liqueur et parties non dissoutes, dans une capsule de platine : on verse dans la capsule un petit excès d'acide sulfurique, on évapore très-lentement à sec, et on chauffe le résidu jusqu'au rouge sombre, de manière à expulser la totalité de l'acide sulfurique en excès. Il ne reste, dans la capsule, que du sulfate d'ammoniaque et les sulfates de toutes les bases du silicate ; on applique à ces sulfates les procédés de séparation et de dosage qui seront indiqués dans les volumes suivants.

Le fluorure d'ammonium est, en apparence, d'un emploi extrêmement commode pour l'attaque de tous les silicates, qui résistent à l'acide chlorhydrique et à l'acide azotique ; la fusion est relativement facile à conduire ; elle est terminée en très-peu de temps. Mais à côté de ces avantages le procédé dont nous nous occupons présente des inconvénients très-graves.

On est obligé de transformer les fluorures en sulfates, et d'évaporer au rouge sombre l'acide sulfurique en excès ; il est difficile d'éviter quelques pertes par projections pendant cette évaporation. En outre, l'ammoniaque reste dans la capsule à l'état de sulfate ; les séparations et les dosages des oxydes présentent presque toujours de grandes difficultés en présence de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

Avant de commencer l'analyse, il faut souvent se débarrasser de l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte ; et, par là, on introduit dans l'analyse une quantité plus ou moins grande de baryte. On se trouve ainsi dans les mêmes conditions que si on avait commencé par chauffer le silicate avec le carbonate de baryte, dans le but de le rendre facilement attaquant par les acides.

La fusion avec le fluorure d'ammonium ne dispense en aucun cas d'une attaque par le carbonate de soude, dont le but spécial est la détermination de la silice : on utilise cette attaque pour doser toutes les bases, à l'exception des alcalis. C'est donc pour les alcalis seuls que la fusion avec le fluorure d'ammonium peut être nécessaire, et, d'après les considérations précédentes, elle n'est pas en réalité préférable aux méthodes précédemment décrites, dans lesquelles on facilite la décomposition du silicate en le chauffant fortement avec de la chaux, de la baryte ou de l'oxyde de plomb.

Observation. — Nous avons dit précédemment que les silicates parfaitement porphyrisés sont complètement et facilement décomposés par le fluorure d'ammonium, agissant sur eux à une température un peu supérieure au rouge sombre ; et cependant nous avons conseillé de traiter par l'acide sulfurique la matière fondue, qui ne devrait plus contenir que les fluorures des métaux contenus dans les silicates, avec une proportion plus ou moins grande de fluorure d'ammonium. Ce traitement, par l'acide sulfurique, introduit dans l'analyse des complications et des difficultés, qui empêchent fréquemment d'employer la méthode dont nous nous occupons : il est donc utile de faire connaître pour quels motifs on est obligé de faire intervenir l'acide sulfurique.

Pendant la fusion, le fluorure d'ammonium décompose effectivement, avec la plus grande rapidité, toutes les parties du silicate avec lesquelles il est mis en contact intime. Il donne naissance : à de l'eau ; à du gaz ammoniac ; à du fluorure de silicium qui se volatilise en totalité ; et à des fluorures métalliques, qui restent dans le creuset avec la portion du réactif qui n'est pas réduite en vapeur. L'action est, au contraire, plus lente et probablement incomplète sur les grains les moins fins, ainsi que sur les petites *pelotes* de silicate, qui peuvent se former dans le creuset, au sein de la matière en fusion plus ou moins pâteuse, et qu'on ne parvient pas toujours à désagréger en agitant avec la spatule. Le creuset retiré du feu peut donc contenir, avec les fluorures divers, une petite quantité de silicate incomplètement décomposé : il est donc nécessaire de traiter la matière par l'acide sulfurique afin de produire, par l'action de cet acide sur les fluorures, de l'acide fluorhydrique, qui achève l'attaque de la portion du silicate que le fluorure d'ammonium n'a pas atteint. Il est

ensuite indispensable de chauffer fortement pour volatiliser entièrement le fluorure de silicium formé par l'action de l'acide fluorhydrique. On voit d'après cela que, pour éviter l'emploi de l'acide sulfurique, il faudrait :

1° Réduire le silicate en poudre impalpable, en soumettant à la lévigation la matière porphyrisée ;

2° Apporter la plus grande attention à faire un mélange parfaitement intime de la poudre avec le fluorure, et à bien agiter la matière pendant toute la durée de la fusion.

La lévigation demande beaucoup de temps et beaucoup de soins : on ne doit la faire que lorsqu'elle est réellement indispensable ; et elle est ordinairement plus incommode que les opérations nécessaires au dosage des alcalis, dans une liqueur contenant de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

D'un autre côté, supposons que le silicate ait été complètement attaqué par le fluorure d'ammonium, et qu'on cherche à faire le dosage des alcalis sans transformer les fluorures en sulfates : on traite par l'eau seule la matière contenue dans le creuset. L'eau dissout : les fluorures alcalins ; le fluorure d'ammonium qui n'a pas été décomposé ou volatilisé ; et des fluorures divers. On traite cette dissolution de manières différentes, suivant la nature des métaux que renferme le silicate proposé ; nous n'avons pas à entrer maintenant dans des détails à ce sujet : il nous suffira de dire que, pour la détermination des alcalis, on est amené à une liqueur qui renferme des fluorures alcalins et de l'ammoniaque. Il faut se débarrasser des sels ammoniacaux par évaporation à sec et par calcination : or le fluorure d'ammonium ne se volatilisant qu'à une température assez élevée, on doit chauffer très-fortement, et, par là, on s'expose à des pertes sensibles des alcalis, soit par projections, soit par entraînement, soit même par volatilisation des fluorures. Par conséquent, en évitant les difficultés analytiques, que cause la présence de l'acide sulfurique, on tombe dans des inconvénients tout aussi grands, et généralement on ne doit pas espérer une approximation aussi certaine pour la détermination des alcalis.

On voit donc que l'attaque des silicates, par le fluorure d'ammonium entraîne forcément l'emploi de l'acide sulfurique ; cette attaque a seulement pour but le dosage des alcalis ; l'emploi du fluorure n'est pas plus commode que celui de la chaux ou de la

baryte; et nous ne voyons aucune raison sérieuse pour préférer le fluorure à ces deux réactifs, dont l'un pour le moins, la chaux, se trouve dans tous les laboratoires à la disposition des chimistes.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. — Cet acide est employé plus fréquemment que le fluorure d'ammonium, pour attaquer les silicates qui ne sont pas décomposés par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique; mais le but qu'on veut atteindre est encore le même, on ne cherche à doser que les alcalis.

Opération. — Le silicate, parfaitement porphyrisé, est mis avec une petite quantité d'eau dans une capsule de platine : celle-ci est placée sur un fourneau portatif, sous la hotte d'une cheminée tirant bien¹. On dispose à côté, également sur un fourneau portatif, une cornue de platine contenant les matières propres à la production de l'acide. La cornue est composée de deux pièces qui s'assemblent à frottement dur : dans la panse, on met du fluorure de calcium pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré : ce dernier doit être employé en proportion beaucoup plus grande que celle qui serait strictement nécessaire pour la décomposition du fluorure. On agite un peu la panse de la cornue, puis on met le dôme en place, et on colle sur le joint deux ou trois bandes de papier un peu fort. Le col de la cornue est assez fortement incliné vers la capsule, et son bec doit être en contact avec l'eau, ou même plonger un peu dans le liquide.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe peu à peu la cornue de manière à faire dégager lentement l'acide fluorhydrique; il est dissous dans l'eau que contient la capsule, et commence presque aussitôt son action sur le silicate. On agite à peu près constamment ce dernier, afin de le maintenir autant que possible en suspension dans le liquide, et de rendre par là plus intime son contact avec l'acide. La spatule de platine, dont on se sert pour agiter, doit être tenue avec des pinces un peu longues; il ne faut, sous aucun prétexte, approcher les mains de l'appareil.

¹ Lorsqu'on se sert d'acide fluorhydrique, il faut se rappeler quelle action destructive cet acide exerce sur les matières organisées : on doit prendre les précautions les plus minutieuses pour ne pas être atteint par sa vapeur. On doit renoncer à employer cet acide dans tous les laboratoires dont les cheminées n'ont pas un tirage extrêmement actif. L'attaque par le fluorure d'ammonium n'exige pas, à beaucoup près, des précautions aussi grandes.

On continue, de cette manière, à faire agir à froid l'acide sur le silicate pendant une heure, ou même davantage, jusqu'à ce que l'aspect de la matière non dissoute indique que l'attaque est à peu près complète.

On enlève alors la cornue, on la laisse refroidir dans un endroit où l'acide, qu'elle produit encore pendant quelque temps, ne puisse causer aucun accident. Alors seulement qu'elle est tout à fait froide, il est permis de décoller le papier, de séparer les deux parties, et d'enlever les matières contenues dans la panse : grâce à l'excès d'acide sulfurique employé, le sulfate de chaux produit ne s'est pas pris en une masse solide, les matières n'adhèrent pas aux parois. Lorsqu'on a négligé la précaution indiquée, de mettre l'acide en grand excès, on trouve dans la cornue une masse fortement adhérente, qu'on ne parvient à détacher qu'à l'aide d'un ciseau : on s'expose alors à percer la cornue.

Au moment où on retire l'appareil, la capsule contient de l'acide fluorhydrique en excès ; les produits de son action sur le silicate, de l'acide fluosilicique et des fluorures ; et peut-être une fraction du silicate qui n'a pas encore été attaquée. On met quelques charbons dans le fourneau et on chauffe très-doucement pendant une heure ou deux, en agitant de temps en temps avec la spatule. Par là, on chasse lentement l'acide fluorhydrique en excès, et on complète son action sur le silicate.

On verse ensuite, peu à peu, de l'acide sulfurique pur dans la capsule, et on évapore progressivement jusqu'à sec, en élevant avec la plus grande lenteur la température au rouge sombre. L'acide sulfurique transforme les fluorures en sulfates, et l'acide fluorhydrique ainsi produit achève, si elle n'est pas déjà terminée, l'attaque du silicate. Pendant l'évaporation, le silicium est volatilisé en totalité à l'état d'acide fluosilicique ou de fluorure de silicium ; il ne reste dans la capsule que les sulfates des oxydes que contient le silicate proposé.

On traite ces sulfates en suivant des méthodes variables avec la nature des oxydes, de manière à obtenir une dissolution qui ne renferme plus que les alcalis. Nous n'avons pas à exposer maintenant ces méthodes, mais nous devons dire que, *généralement*, il est nécessaire de précipiter l'acide sulfurique par un sel de baryte. On se trouve donc à peu près dans le même cas que lorsqu'on s'est servi de fluorure d'ammonium ; avant de pro-

céder au dosage des alcalis, il faut en séparer une certaine quantité de baryte.

Ainsi, dans toutes les méthodes qui peuvent être employées pour déterminer les alcalis, dans les silicates difficilement attaquables par les acides, on est amené à introduire une proportion plus ou moins grande d'une base, baryte, chaux, oxyde de plomb; soit pour faciliter l'attaque par les acides azotique et chlorhydrique, soit pour se débarrasser de l'acide sulfurique, qui rend difficiles les séparations des oxydes. Avec le fluorure d'ammonium et avec l'acide fluorhydrique, il est possible de n'employer qu'un très-faible excès du sel de baryte; ce qui peut être, dans quelques cas particuliers, un avantage notable; mais ordinairement l'exactitude du dosage des alcalis ne dépend pas de ce qu'on a plus ou moins de baryte à en séparer.

Observations. — L'acide fluorhydrique attaque, aussi facilement que le fluorure d'ammonium, les silicates qui résistent le plus à l'action des autres acides; son action exige une température très-moderée, son emploi est par conséquent un peu plus commode; mais là se borne l'avantage de l'acide fluorhydrique, et il est largement compensé par les dangers sérieux auxquels s'expose l'opérateur, lorsque les cheminées du laboratoire n'ont pas un tirage suffisamment actif. On ne peut donc pas conseiller de se servir de l'acide plutôt que du fluorure: en outre, si on compare les procédés d'analyse qui conduisent au dosage des alcalis, on peut se convaincre qu'il y a rarement nécessité d'employer les réactifs fluorés, et que dans la plupart des cas on arrive au but, d'une manière presque aussi simple et rapide, avec une exactitude presque aussi grande, en se servant de la chaux, de la baryte ou de l'oxyde de plomb, pour rendre les silicates attaquables.

L'acide fluorhydrique et le fluorure d'ammonium doivent être préférés, toutes les fois qu'il est nécessaire de déterminer, sur la même partie du silicate proposé, les divers oxydes en même temps que les alcalis. Cela se présente, dans l'analyse ordinaire des silicates renfermant des alcalis, quand il est arrivé quelque accident dans les opérations qui suivent l'attaque au carbonate de soude: il faut alors utiliser la partie du silicate, qui a été réservée pour le dosage spécial des alcalis, pour compléter les dosages qui ont été manqués dans la première série d'opérations.

Quelquefois aussi on n'a pas un grand intérêt à déterminer la proportion de l'acide silicique dans un silicate, on ne cherche à doser que les alcalis et certains oxydes. Dans ces deux cas, et dans un très-petit nombre d'autres cas analogues, on trouve un avantage réel à employer les réactifs fluorés.

Les considérations qui précèdent suffisent pour faire comprendre que, dans la plupart des analyses de silicates, l'acide fluorhydrique et le fluorure d'ammonium sont très-rarement indispensables; mais nous devons encore signaler une autre raison pour laquelle ces deux réactifs ne doivent être employés que dans des cas tout à fait spéciaux.

Le fluorure d'ammonium est difficile à préparer, on doit se servir du réactif acheté chez les fabricants de produits chimiques; on n'est pas certain qu'il soit pur et surtout qu'il ne renferme pas d'alcalis: il faut l'analyser avant de l'employer, ce qui exige des opérations longues et délicates.

L'acide fluorhydrique est obtenu facilement très-pur quand le fluorure de calcium n'est pas mélangé avec du quartz: or, le spath fluor existe en très-grande abondance dans la nature, mais il est extrêmement rare de rencontrer ce minéral exempt de quartz: les cristaux les plus nets en contiennent parfois une proportion très-grande. Quand on traite par l'acide sulfurique en excès le spath fluor mélangé de quartz, on obtient du fluorure de silicium seul, ou bien, en même temps, du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique. Au contact de l'eau, dans laquelle le silicate porphyrisé est mis en suspension, le fluorure de silicium donne un dépôt de silice, sur laquelle l'acide fluorhydrique agit beaucoup plus facilement que sur le silicate lui-même: on n'est jamais certain de produire une quantité d'acide fluorhydrique assez grande pour attaquer cette silice et tout le silicate. Quand on traite ensuite par l'acide sulfurique, il peut rester avec les sulfates une certaine quantité de silice, ou même de silicate non attaqué. On ne doit donc se servir de l'acide fluorhydrique que dans le cas où l'on parvient à se procurer du spath fluor à peu près exempt de quartz. Le sulfate de baryte et le sulfate de chaux, que contiennent certains gisements de spath fluor, n'ont aucune influence sur la pureté de l'acide fluorhydrique qu'on peut obtenir.

Nous avons indiqué, pour la préparation de l'acide, de se servir

d'une cornue de platine; mais il n'y a aucun inconvénient à employer des vases de plomb, pourvu que le bec, plongeant dans la capsule qui renferme le silicate, soit en platine; on peut même adopter, pour faire agir l'acide fluorhydrique, telle autre disposition qui paraîtra la plus convenable à chaque opérateur, d'après les moyens dont il dispose dans son laboratoire. L'opération elle-même exige seulement qu'on fasse agir pendant quelque temps, et à une température très-modérée, l'acide un peu étendu sur le silicate porphyrisé; le mode de production de l'acide n'a aucune influence sur les résultats.

§ 4. — Analyse des silicates.

Les silicates, anhydres ou hydratés, qui se trouvent dans la nature, ou qui sont produits dans l'industrie, présentent la plus grande variété de composition, même lorsqu'ils ne renferment pas d'autres composés, tels que des fluorures, des chlorures, des phosphates, etc. On peut cependant indiquer d'une manière générale quelle marche il convient de suivre pour les analyses.

Nous distinguerons deux catégories principales : silicates facilement attaquables par les acides azotique et chlorhydrique; silicates incomplètement décomposables par ces acides.

SILICATES FACILEMENT ATTAQUABLES. — L'analyse comprend en général deux séries d'opérations :

1° *Calcination* à température plus ou moins élevée, dont le but spécial est la détermination de l'eau;

2° *Attaque* par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique; séparation et dosage de la silice; analyse de la liqueur acide qui contient tous les oxydes du silicate proposé.

Nous avons indiqué, dans le chapitre II, les précautions générales qu'il faut prendre dans la calcination pour que la perte de poids se rapporte exactement à l'eau combinée avec le silicate. Relativement à la seconde opération, nous n'avons rien à ajouter maintenant à ce que nous avons dit pour le dosage de la silice; le choix entre les deux acides, azotique ou chlorhydrique, dépend principalement de la nature des oxydes.

Certains silicates ne peuvent être complètement décomposés

que par l'acide sulfurique; ils pourraient être analysés comme nous venons de l'indiquer, en se servant d'acide sulfurique au lieu d'acide azotique ou chlorhydrique; mais on éprouve des difficultés assez grandes à rendre, sans pertes, la silice insoluble, et ensuite à faire les séparations et les dosages des oxydes; il vaut mieux traiter ces silicates comme ceux de la seconde catégorie, en évitant d'employer l'acide sulfurique.

• Lorsque le minéral proposé est très-rare et qu'on ne peut disposer que d'une très-petite quantité de matière, on peut, sans inconvénient grave, attaquer par l'acide la partie du silicate qui a été calcinée; on obtient ainsi pour les divers dosages une exactitude plus grande que si l'on divisait en deux parties le poids, déjà très-faible, du minéral sur lequel il faut opérer.

SILICATES DIFFICILEMENT ATTAQUABLES. — L'analyse comprend ordinairement trois séries d'opérations :

1° *Calcination* servant à déterminer l'eau;

2° *Fusion du carbonate de soude*, ou plus rarement à la potasse caustique; traitement par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique; évaporation à sec; reprise par un acide; on dose la silice et tous les oxydes, à l'exception des alcalis;

3° *Attaque par la chaux*; traitement par l'acide azotique; évaporation à sec; reprise par l'acide azotique: dans cette partie de l'analyse, on dose une seconde fois l'acide silicique, et on fait la détermination des alcalis. La chaux peut être remplacée, suivant les cas, par la baryte ou par l'oxyde de plomb.

On peut également se servir de fluorure d'ammonium ou d'acide fluorhydrique, mais alors il n'est plus possible de doser une seconde fois la silice, on ne cherche à déterminer que les alcalis.

Dans le cas de minéraux très-rares, il est encore possible de faire tous les dosages sur la même partie du silicate. Après avoir déterminé la perte éprouvée par calcination, on mélange la matière calcinée et porphyrisée avec un poids connu p de chaux caustique parfaitement pure; on chauffe le mélange au creuset de platine; on traite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique; on pèse la silice restée insoluble, puis dans la liqueur acide on dose tous les oxydes. Du poids obtenu pour la chaux on retranche le poids p , qui a été employé pour rendre le silicate attaquable, et on évalue par différence la pro-

portion de la terre alcaline que renferme le silicate lui-même. Quand on est obligé d'opérer ainsi, on a un intérêt évident à employer le moins possible de chaux caustique ; on peut faire la calcination à une température assez élevée pour fondre complètement le mélange, et considérer les inconvénients qui résultent de cette fusion comme compensés par l'avantage d'introduire une quantité beaucoup moindre de chaux.

CAS PARTICULIERS DE L'ANALYSE DES SILICATES.

Nous avons considéré jusqu'à présent les silicates comme contenant seulement de l'acide silicique et des bases diverses ; un grand nombre de composés, naturels ou artificiels, renfermant des proportions plus ou moins considérables d'acide sulfurique, d'acide phosphorique, de fluor, de chlore, etc., il est important d'examiner quelle influence la présence de ces corps peut exercer sur le dosage de l'acide silicique. Quant à la détermination de ces corps eux-mêmes et de l'eau que renferment beaucoup de silicates, nous n'avons maintenant à ajouter que peu de chose à ce qui a été dit dans les chapitres précédents ; les détails des analyses ne pourront être présentés que dans la seconde et dans la quatrième partie de notre ouvrage.

SILICATES CONTENANT DU CHLORE. — L'analyse des silicates contenant du chlore peut être faite avec plus ou moins d'exactitude et de facilité, suivant leur nature, suivant la rapidité avec laquelle ils se laissent attaquer par les acides. En général, cette analyse n'offre pas de difficultés spéciales, quand on dispose d'une quantité de matière assez grande pour en consacrer une partie à la seule détermination du chlore. On est, au contraire, fort embarrassé quand, pour des minéraux très-rares, on ne peut opérer que sur deux ou trois décigrammes de matière. En cherchant à faire tous les dosages dans la même série d'opérations, on est certain de ne pas obtenir d'exactitude ; en divisant en deux ou trois parties le poids, déjà très-faible, du minéral, on augmente beaucoup l'importance relative des erreurs commises dans les divers dosages, et on n'obtient pas plus d'exactitude.

Nous distinguerons deux cas principaux : silicates facilement

attaquables par l'acide azotique étendu et froid; silicates difficilement attaqués par cet acide. Nous indiquerons, pour le premier cas seulement, de quelle manière on doit procéder pour faire tous les dosages sur la même quantité de matière.

Le silicate proposé, parfaitement porphyrisé, est traité par l'acide azotique très-étendu; on opère dans une grande fiole, que l'on bouche hermétiquement, afin d'empêcher les vapeurs du laboratoire d'y pénétrer. On laisse l'action de l'acide se terminer à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter de temps en temps pour déplacer la silice, qui, en se déposant sur la partie non encore attaquée du silicate, retarderait ou empêcherait même la décomposition. L'acide très-étendu agit avec une grande lenteur, et la silice se sépare *ordinairement* sous forme de grumeaux qui n'adhèrent pas aux parois de la fiole; c'est là un point très-essentiel, car si la silice se séparait en gelée, il serait ensuite impossible de détacher par des moyens mécaniques la partie attachée aux parois, et le dosage de l'acide silicique serait rendu plus compliqué et moins exact. On arrive à obtenir la silice en grumeaux peu gélatineux en employant de l'acide azotique très-étendu; l'extension de l'acide est, d'ailleurs, une condition absolue pour qu'il ne se forme pas d'eau régale, et pour qu'il n'y ait pas perte de chlore.

Silicates
facilement
attaquables.

Quand le silicate paraît complètement attaqué, on reçoit sur un filtre la partie de la silice qui s'est déposée, et on la lave avec de l'eau froide. La liqueur contient: une certaine quantité d'acide silicique, qui peut être considérée comme étant en dissolution stable; le chlore; un peu d'acide azotique en excès; et les azotates formés par les bases du silicate.

On précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent en versant peu à peu de l'azotate d'argent dans la liqueur acide; on rassemble le chlorure par l'agitation et sans faire chauffer, puis on le reçoit sur un filtre, on le sèche, et on le pèse avec les précautions précédemment exposées. Le chlorure d'argent n'entraîne pas ordinairement de silice dans sa précipitation à froid; cependant il est prudent de s'assurer de sa pureté, et de le dissoudre dans l'ammoniaque, après l'avoir pesé. S'il se dissout intégralement, on prend le poids du chlorure pour servir à calculer la proportion du chlore; dans le cas contraire, on précipite par l'acide azotique le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque, et on pèse le chlorure, qui est alors bien exempt de silice. La différence entre

les deux poids du chlorure d'argent peut être considérée comme représentant la silice entraînée dans la première précipitation ; on doit l'ajouter au poids de la silice que l'on obtient dans la suite de l'analyse. On pourrait, il est vrai, peser la silice restée insoluble dans l'ammoniaque ; mais elle est en quantité toujours très-faible, et on obtiendrait moins d'exactitude par la pesée directe que par la comparaison des deux poids du chlorure d'argent.

Il reste maintenant à doser l'acide silicique ; une partie se trouve sur le filtre, à travers lequel on a fait passer la liqueur azotique ; une autre partie est en dissolution dans la liqueur acide, qui renferme les azotates des bases du silicate, et une petite proportion d'azotate d'argent. On commence par séparer autant que possible la silice du filtre ; on brûle le papier, puis on met la silice et les cendres dans une grande capsule de porcelaine, dans laquelle on verse la liqueur acide qui contient le reste de la silice. On évapore progressivement jusqu'à sec, on reprend par l'acide azotique, et on pèse la partie insoluble, ce qui donne le dosage assez exact de l'acide silicique. Dans la nouvelle liqueur acide, on procède à la détermination des bases, après avoir séparé l'argent par l'acide chlorhydrique.

Les opérations ainsi conduites ne présentent aucune difficulté spéciale. On se trouve au contraire assez embarrassé quand la silice prend l'état gélatineux, par suite d'une action un peu rapide de l'acide azotique ; sous cet état, elle est beaucoup plus difficile à laver et ne peut être entièrement détachée des parois de la fiole. Il faut alors diviser son dosage en deux parties. On opère comme il a été dit précédemment pour la portion qui est en dissolution, et pour celle qu'on parvient à faire passer sur le filtre. La partie qui est restée adhérente aux parois est dissoute dans une dissolution très-faible de potasse pure ; la liqueur est acidifiée par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec ; le résidu de l'évaporation est repris par l'acide chlorhydrique, et on pèse avec les précautions ordinaires cette seconde partie de l'acide silicique. Quand on est obligé d'opérer de cette manière, on ne doit pas espérer une grande exactitude dans le dosage ; il est difficile de rendre l'acide silicique rigoureusement insoluble en présence des sels alcalins, qui sont nécessairement en proportion assez forte, et on perd certainement une quantité appréciable de silice.

Lorsque le silicate ne peut pas être complètement attaqué par l'acide azotique très-étendu, il faut commencer par le faire fondre avec trois ou quatre parties de carbonate de soude. Cette fusion doit être faite avec des précautions spéciales, en raison de la facilité avec laquelle les silicates laissent dégager une partie de leur chlore, à une température peu supérieure au rouge sombre. Il est essentiel que le mélange du carbonate et du silicate soit parfaitement intime, et que chaque grain du minéral soit entouré de carbonate alcalin. On obtient ce résultat par l'artifice suivant :

Silicates
difficilement
attaquables
par l'acide
azotique.

Le silicate, réduit en poudre impalpable, est mis en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; la liqueur est évaporée jusqu'à siccité ; pendant tout le temps de l'évaporation, on a soin d'agiter assez vivement pour empêcher le silicate de se déposer. Le résidu contient les deux matières en mélange beaucoup plus intime que celui qu'on peut obtenir par trituration à sec dans un mortier.

On fait passer dans un creuset de platine la matière desséchée ; on chauffe peu à peu jusqu'à fusion tranquille, puis on laisse refroidir, et on traite par l'eau. On dissout : le carbonate alcalin en excès ; la totalité du chlore à l'état de chlorure de sodium ; une partie de la silice et un peu d'alumine, à l'état de silicate et d'aluminate de soude. Les bases du silicate restent presque toutes insolubles à l'état d'oxydes ou de carbonates, en même temps que la plus grande partie de la silice. On filtre et on lave à l'eau bouillante la partie non dissoute.

La liqueur, étendue d'eau froide, est acidifiée progressivement par l'acide azotique ; il faut avoir soin d'employer l'acide très-étendu, de ne le verser que par petites quantités à la fois, et à de longs intervalles. Ces précautions ont pour but de produire lentement la décomposition des sels que renferme la liqueur, et d'éviter toute élévation de température qui pourrait faire perdre une partie du chlore. La silice se sépare, en partie seulement, sous forme d'une masse gélatineuse qui se dépose avec une lenteur extrême ; il faut laisser la fiole en repos pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que cette matière soit complètement rassemblée. On décante le liquide, on lave la silice, d'abord par décantation et ensuite sur un filtre. La liqueur azotique est traitée par l'azotate d'argent, et le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent,

avec les précautions que rend nécessaires la présence d'une proportion considérable de sels alcalins.

La détermination de la silice dans cette opération présenterait de très-graves difficultés, et ne pourrait être faite avec exactitude. La silice se trouve, en effet, divisée en trois parties : il en reste une certaine quantité dans la liqueur azotique, dans laquelle on a versé le sel d'argent ; une autre portion se trouve dans la matière insoluble dans l'eau, après la fusion avec le carbonate alcalin ; enfin, l'acide azotique en a précipité une proportion plus ou moins grande, qui adhère assez fortement aux parois de la fiole.

Il est, d'ailleurs, toujours nécessaire de faire une seconde expérience pour le dosage des alcalis, et on profite de cette seconde attaque pour doser la silice. Dans la première série d'opérations, on doit seulement déterminer les oxydes, ou une partie des oxydes, qui se trouvent dans la matière indissoute par l'eau. Cette matière contient de la silice qu'il faut séparer d'abord, en suivant la marche ordinaire, traitement par l'acide chlorhydrique, évaporation à sec, et reprise par l'acide.

Dans la seconde attaque, destinée au dosage de la silice, de l'alumine et des alcalis, on se sert de la chaux, de la baryte ou de l'oxyde de plomb, pour faciliter la décomposition du silicate, et on opère comme si la matière proposée ne contenait pas de chlore. On ne doit jamais employer le fluorure d'ammonium ou l'acide fluorhydrique.

Ainsi, quand on veut doser à peu près exactement le chlore, l'acide silicique et les bases, dans un silicate difficilement attaquant par l'acide azotique étendu, on est obligé d'opérer sur deux parties différentes. Sur l'une, on détermine, après fusion au carbonate de soude, le chlore et les oxydes autres que les alcalis. Sur la seconde, préalablement chauffée fortement, avec des terres alcalines ou avec de l'oxyde de plomb, on fait le dosage exact de la silice et celui des alcalis. Pour les silicates facilement attaquables par les acides, tous les corps peuvent être dosés dans la même série d'opérations ; mais il est encore préférable de diviser les dosages, lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante de matière.

Dans les deux cas, quand le silicate est hydraté, la détermination de l'eau exige une opération spéciale, une calcination à température élevée dans un creuset de platine : la perte de poids donne assez exactement l'eau, quand le chlore n'existe dans le si-

licate qu'en proportion très-faible, parce qu'alors on peut négliger, sans erreur appréciable, la petite quantité de chlore qui est volatilisée pendant la calcination. Lorsque, au contraire, la proportion des chlorures est un peu considérable, il faut prendre des précautions spéciales pour rendre à peu près nulle l'action des silicates sur les chlorures, en présence de l'eau, et à une température élevée. On soumet à la calcination le silicate intimement mélangé avec un poids connu, un peu fort, d'oxyde de plomb : on s'oppose ainsi, au moins en partie, à la volatilisation du chlore, et la perte de poids peut servir à évaluer approximativement l'eau.

Nous ne devons pas donner ici plus de détails sur les analyses de ces minéraux, mais nous devons dire encore que les silicates contenant du chlore étant presque tous très-rares, on doit faire chacune des deux ou trois séries d'opérations, qui sont nécessaires à l'analyse complète, sur des poids très-faibles de matière. Les erreurs commises dans les divers dosages, si faibles qu'on puisse les rendre par des soins minutieux apportés dans les opérations, sont encore trop grandes pour qu'on puisse déterminer avec exactitude la composition minéralogique.

SILICATES CONTENANT DU FLUOR. — Nous avons insisté longuement, dans le chapitre x, sur les difficultés qu'on éprouve à reconnaître et à doser le fluor dans les silicates ; la détermination exacte de l'acide silicique et de l'eau présente des difficultés plus grandes encore, toutes les fois que la proportion du fluor est un peu notable. Il serait impossible d'obtenir pour la silice même une approximation, si, en raison de la rareté du minéral, on était obligé de doser l'acide silicique et le fluor sur la même quantité de matière.

L'analyse d'un silicate hydraté, renfermant des alcalis et des fluorures, exige plusieurs séries d'opérations, faites sur des parties différentes de la matière :

1° *Calcination*, qui sert à déterminer l'eau ;

2° *Fusion au carbonate de soude*, traitement par l'eau, etc. On cherche à doser le fluor et tous les oxydes autres que les alcalis et l'alumine ;

3° *Calcination avec de la chaux, ou avec de la baryte* ; traitement par un acide, évaporation, etc. On détermine l'acide silicique, l'alumine et les alcalis.

Présentons quelques considérations générales sur ces trois séries d'opérations.

1° *Détermination de l'eau.* — Quand on calcine dans un creuset un silicate contenant des fluorures et de l'eau, il se volatilise toujours une partie du fluor à l'état d'acide fluosilicique : la perte de poids ne se rapporte pas à l'eau seulement. L'erreur que l'on commet, en déterminant l'eau par calcination, est négligeable quand la substance proposée ne renferme que des traces de fluor, mais elle est appréciable quand la proportion des fluorures est un peu forte. En outre, la quantité de fluor et de silicium, qui se volatilisent en même temps que l'eau, est assez variable avec diverses circonstances ; elle dépend de l'intimité du mélange des fluorures avec le silicate, de la nature du silicate lui-même, de la rapidité avec laquelle est conduite la calcination ; aussi ne peut-on même pas évaluer les limites de l'erreur commise dans la détermination de l'eau.

On peut seulement chercher à diminuer l'erreur en mélangeant, aussi intimement que possible, le silicate proposé avec un poids connu de litharge porphyrisée, avant de le soumettre à la calcination. La perte de fluor et de silicium est alors moins forte, d'abord parce que l'oxyde métallique, étant en grand excès, retient avec une certaine énergie le fluor et l'acide silicique, ensuite parce que la litharge rend beaucoup moins intime, dans le commencement de la calcination, le contact des fluorures avec le silicate. On n'est cependant pas encore certain de rendre l'erreur négligeable en adoptant la précaution que nous venons d'indiquer, et la perte de poids par calcination ne donne pour l'eau qu'une approximation douteuse.

Ainsi calciné avec un excès de litharge, le silicate est rendu attaquable par les acides, et on doit chercher à utiliser la matière fondue, que renferme le creuset de platine, pour doser l'acide silicique, l'alumine et les alcalis. Cependant on se trouve en présence d'une difficulté assez grande : pour prendre le poids du creuset et de la matière contenue, on est obligé de les laisser refroidir ; la matière adhère fortement aux parois, elle ne peut être retirée du creuset par des procédés mécaniques ; elle s'attaque par les acides, dans le creuset lui-même, avec une lenteur extrême. On surmonte cette difficulté en portant de nouveau le creuset au rouge, après l'avoir pesé, et en le refroidissant brusquement dès qu'il a été retiré du feu. Le culot, détaché du

creuset, est concassé en petits fragments et traité par l'acide azotique, ou par l'acide chlorhydrique, comme nous l'indiquerons bientôt au sujet de la troisième série d'opérations.

2° *Fusion au carbonate de soude.* — Le silicate porphyrisé est mélangé intimement avec 4 parties de carbonate de soude pur ; le mélange est fondu au creuset de platine, et maintenu pendant un certain temps à la température du rouge vif. Après avoir séparé la matière du creuset, on la traite par l'eau, qui dissout : la totalité du fluor ; une partie de la silice, et une petite quantité d'alumine, en même temps que le carbonate alcalin en excès ; dans cette dissolution, on dose seulement le fluor, pour lequel on n'obtient qu'une approximation incertaine (voir, chap. x, *Dosage du fluor dans les minéraux complexes*).

La partie insoluble dans l'eau contient toutes les bases du silicate, à l'exception des alcalis et d'une partie de l'alumine ; elle retient toujours beaucoup de silice ; on la traite par l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend par l'acide, et dans la liqueur on dose les oxydes, excepté l'alumine et les alcalis. Ces dosages sont plus ou moins exacts suivant la nature du silicate proposé, mais cette partie de l'analyse ne présente aucune difficulté spéciale, dépendante du fluor, car ce dernier a été entièrement séparé par l'eau.

On ne pourrait pas espérer d'obtenir, dans cette série d'opérations, une détermination approchée de l'acide silicique ; en effet, le dosage de cet acide serait nécessairement divisé en trois parties.

Une portion de la silice reste avec les oxydes et avec les carbonates insolubles dans l'eau ; on la sépare à peu près exactement en traitant ces oxydes par l'acide azotique, en évaporant à sec, et en reprenant le résidu desséché par l'acide azotique ; mais dans la calcination et dans la pesée on commet des erreurs, qui sont à peu près aussi fortes que si on opérait sur la totalité de la silice.

Une autre partie de l'acide silicique se dépose de la dissolution dans l'eau, traitée successivement par l'acide azotique très-étendu et par le carbonate d'ammoniaque ; mais il en reste une certaine quantité en dissolution. L'alumine se précipite à peu près entièrement avec la silice, en sorte que pour ce second dosage partiel il faut encore traiter le dépôt par un acide, évaporer à sec, reprendre par l'acide ; laver, sécher, calciner et peser la silice ;

dans ces opérations on commet encore des erreurs, qui sont plus ou moins fortes suivant l'habileté de l'opérateur, mais qu'il est impossible d'éviter complètement.

Enfin, la dernière portion de l'acide silicique se trouve dans la liqueur, de laquelle le fluor a été précipité par un sel de chaux. Nous devons dire d'abord qu'on n'est pas du tout certain qu'une partie de la silice ne soit pas entraînée dans la précipitation du fluorure de calcium, on est en tous cas forcé de négliger cette partie ; quant à celle qui reste dissoute, elle se trouve dans une dissolution extrêmement étendue, contenant une proportion relativement énorme de sels divers, de soude, d'ammoniaque, et de chaux ; il est à peu près impossible de la séparer exactement, et on ne parvient à en peser qu'une fraction assez faible.

Les erreurs inévitables dans ces trois dosages partiels, et principalement dans le dernier, sont trop grandes pour qu'on puisse espérer aucune approximation ; d'ailleurs, la longueur des opérations suffirait seule pour empêcher de les entreprendre.

Des observations analogues pourraient être faites pour la détermination de l'alumine. Il est donc indispensable de réserver les dosages de l'acide silicique et de l'alumine, et de les faire sur la partie du silicate dans laquelle on recherche les alcalis.

3° *Calcination avec la chaux, la baryte ou l'oxyde de plomb.* — Les silicates dans lesquels on a jusqu'à présent constaté la présence du fluor sont à peu près tous difficilement attaquables par les acides azotique et chlorhydrique ; on est obligé de les chauffer fortement avec un certain excès de chaux, de baryte ou d'oxyde de plomb, avant de les traiter par l'un de ces deux acides ; chacun de ces oxydes présente des inconvénients particuliers, que nous devons indiquer sommairement.

Emploi
de la chaux.

Le silicate porphyrisé est intimement mélangé avec 1 partie 1/2 de chaux caustique, ou bien avec la quantité correspondante de carbonate de chaux ; le mélange est chauffé jusqu'au rouge vif, pendant une heure.

Pour le cas spécial, qui nous occupe maintenant, d'un silicate contenant des fluorures, il ne faut pas se servir d'une proportion moindre de la terre alcaline, et l'on doit chauffer assez fortement pour produire la fusion, parce qu'on s'exposerait à volatiliser une partie du silicium.

La matière calcinée, retirée du creuset, est traitée par l'acide azotique un peu étendu ; quand l'attaque paraît complète, on évapore lentement à sec ; on dessèche le résidu à une température un peu inférieure à 100 degrés ; on reprend par l'acide azotique. On pèse la silice qui reste seule insoluble ; dans la liqueur on dose l'alumine et les alcalis, en suivant les méthodes qui seront indiquées dans la seconde partie de cet ouvrage. On est obligé de négliger la présence du fluor ; et cependant elle peut exercer une influence très-appreciable sur l'exactitude du dosage de la silice, et sur la netteté de la séparation de l'alumine.

Pendant l'évaporation à sec, l'acide azotique décompose la majeure partie des fluorures, ce qui détermine la volatilisation d'une quantité correspondante de silicium ; il y a certainement perte d'acide silicique, et le poids que l'on obtient est trop faible. D'un autre côté, la décomposition des fluorures n'est pas toujours complète ; il peut s'en trouver une proportion encore appreciable dans la dissolution azotique, dans laquelle on doit doser l'alumine et les alcalis. L'alumine, précipitée par l'ammoniaque, entraîne un peu de fluorure de calcium, la pesée de l'alumine n'est donc pas non plus tout à fait certaine.

Il faut observer cependant que le dosage de cette base est beaucoup moins influencé par la présence du fluor que celui de la silice. Pour cette dernière, le fluor est une cause de perte qui s'ajoute à toutes celles qu'on ne peut éviter dans la détermination de la silice, même quand on opère sur des silicates ne contenant pas de fluor. Pour l'alumine, au contraire, la petite quantité de fluorure de calcium qui reste avec la base tend à compenser les causes de perte, qui ont toujours une certaine importance, comme nous l'indiquerons dans notre seconde partie. Il ne peut, d'ailleurs, se trouver dans la liqueur azotique qu'une proportion très-faible de fluor, proportion presque négligeable dans la plupart des cas.

La difficulté principale que l'on rencontre dans l'analyse est relative à la séparation de l'alumine et de la chaux ; pour les alcalis et la chaux, la séparation n'est pas à beaucoup près aussi difficile ; la chaux peut être assez nettement précipitée à l'état d'oxalate.

La baryte se comporte à très-peu près comme la chaux ; quand on a employé cette terre alcaline pour rendre un silicate atta-

Emploi
de la baryte.

quable par les acides, on se trouve en présence des mêmes difficultés pour les déterminations de la silice et de l'alumine. On préfère généralement la chaux à la baryte, d'abord parce qu'on a plus fréquemment à sa disposition de la chaux et du carbonate de chaux parfaitement purs, ensuite parce que la séparation de la baryte et des alcalis est un peu moins nette que celle de la chaux.

Nous ne pouvons ici présenter que des indications très-abrégées de ces difficultés, sur lesquelles nous insisterons longuement dans le second volume de cet ouvrage.

Après avoir chauffé fortement le mélange intime du silicate proposé avec la baryte, on sépare l'acide silicique en traitant par un acide, évaporant à sec, et reprenant par un acide. On précipite ensuite l'alumine par l'ammoniaque ; on purifie le précipité, toujours très-complexe, que donne l'alcali organique ; on obtient les alcalis dans une dissolution qui renferme beaucoup de baryte, avec une partie des oxydes contenus dans le silicate, généralement chaux et magnésie, et qui contient en même temps des sels ammoniacaux. Pour arriver au dosage des alcalis, il faut séparer tous ces corps, baryte, chaux, magnésie, sels ammoniacaux ; occupons-nous seulement de la baryte. On n'a que deux modes de précipitation : par l'acide sulfurique, par l'oxalate d'ammoniaque ; le second est préférable au premier, parce qu'il permet de se débarrasser en même temps de la chaux et de la baryte, et surtout parce que la présence de l'acide sulfurique rendrait assez difficile l'expulsion ultérieure de l'ammoniaque ; c'est donc en général par l'oxalate d'ammoniaque qu'on traite la dissolution ; mais ce réactif ne précipite pas aussi nettement la baryte que la chaux, il reste un peu de baryte dans la liqueur, et il faut la séparer plus tard, après s'être débarrassé des sels ammoniacaux, à la suite des opérations que l'on doit faire pour isoler les alcalis de la magnésie.

On n'a donc aucun avantage à employer la baryte pour rendre le silicate attaquant par les acides, et le dosage des alcalis est toujours plus simple quand on s'est servi de la chaux.

On emploie rarement l'oxyde de plomb pour rendre attaquant les silicates qui renferment du fluor.

On n'obtient pas plus d'exactitude pour les dosages de la silice et de l'alumine ; la détermination des alcalis est elle-même peu

Emploi
de l'oxyde
de plomb.

exacte, parce qu'il faut étendre de beaucoup d'eau pour se débarrasser du plomb, en le précipitant à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré; l'évaporation d'un volume considérable de liqueur fait perdre une proportion très-appreciable des alcalis.

C'est donc, en résumé, par la chaux qu'il convient de décomposer les silicates contenant du fluor, pour faire la détermination de l'acide silicique, de l'alumine et des alcalis. On est obligé d'opérer comme si la substance proposée ne renfermait pas de fluorures; l'erreur principale porte sur le dosage de la silice; l'alumine et les alcalis sont évalués avec autant d'approximation que dans les silicates ordinaires.

SILICATES CONTENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. — Plusieurs silicates naturels, un certain nombre de produits d'usines, renferment des phosphates; l'analyse de ces composés complexes présente toujours d'assez grandes difficultés; mais elles proviennent principalement de l'imperfection des procédés dont on dispose pour séparer l'acide phosphorique de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie. Le dosage de l'acide silicique, la détermination de l'eau, peuvent être faits absolument de la même manière que pour les silicates qui ne contiennent pas d'acide phosphorique.

On détermine l'eau en calcinant le silicate avec les précautions qui sont rendues nécessaires par la nature des oxydes; on n'a pas à craindre la décomposition partielle des phosphates, autant, du moins, que la température n'est pas assez élevée pour faire entrer la matière en fusion.

Pour les dosages de la silice, de l'acide phosphorique et des oxydes, on doit, comme d'ordinaire, distinguer deux cas principaux: silicates facilement attaquables; silicates incomplètement décomposables par l'acide azotique.

Dans le premier cas, on traite le silicate proposé, pulvérisé ou porphyrisé, par l'acide azotique, on évapore à sec et on reprend par le même acide: la silice reste seule insoluble; la liqueur azotique contient l'acide phosphorique et tous les oxydes; on lui applique les procédés de séparations et de dosages, que nous ferons connaître dans les volumes suivants. Les deux acides et toutes les bases peuvent être dosés sur la même quantité de matière, et dans une seule série d'opérations. On pourrait même, au besoin,

faire l'analyse sur la partie du silicate qui a été soumise à la calcination pour la détermination de l'eau.

Il est essentiel d'employer l'acide azotique pour attaquer le silicate, et de ne pas se servir d'acide chlorhydrique ; avec ce dernier acide on s'exposerait à perdre un peu d'acide phosphorique pendant l'évaporation à sec, on éprouverait ensuite plus de difficultés à séparer l'acide phosphorique des oxydes.

Lorsque le silicate proposé n'est pas complètement décomposable par l'acide azotique, on est obligé de le fondre avec du carbonate de soude, et de plus, de faire une attaque spéciale pour la recherche des alcalis.

Après la fusion au carbonate de soude, on doit encore employer l'acide azotique pour séparer la silice ; or, on n'arrive pas aisément à rendre la totalité de l'acide silicique insoluble, en évaporant à sec une liqueur azotique contenant beaucoup de sels alcalins : il en résulte, comme principal inconvénient, que le dosage de l'acide silicique n'est pas très-exact ; la petite quantité de silice qui se dissout, quand on traite par l'acide azotique la matière desséchée, n'entrave pas notablement les dosages de l'acide phosphorique et des oxydes.

Il est donc nécessaire de vérifier le dosage de la silice dans l'attaque qui a pour but spécial la recherche des alcalis ; il faut employer pour cette attaque la chaux, la baryte ou l'oxyde de plomb ; on ne doit pas se servir d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium, qui ne permettraient pas de peser une seconde fois la silice.

On emploie rarement la baryte et l'oxyde de plomb ; la chaux présente, en général, moins d'inconvénients quand il s'agit de doser les alcalis. Le silicate porphyrisé, intimement mélangé avec 1 partie 1/2 de chaux caustique, est chauffé fortement dans un creuset de platine ; la matière, séparée du creuset, est traitée par l'acide azotique, et les opérations sont conduites absolument comme si le silicate ne renfermait pas d'acide phosphorique : la présence de cet acide n'a aucune influence sur la séparation et sur la pesée de la silice ; elle n'en a même pas, en général, sur le dosage des alcalis, parce que l'acide phosphorique est presque toujours entraîné en totalité dans les précipitations de l'alumine et de la chaux.

Tout ce que nous venons de dire pour l'acide phosphorique

s'applique à l'acide arsénique, qui se présente, du reste, bien plus rarement dans les silicates naturels.

SILICATES CONTENANT DES PHOSPHURES. — Plusieurs produits d'usines, par exemple certains laitiers de hauts fourneaux, contiennent une proportion appréciable de phosphures et d'arseniures : leur analyse ne présente pas de bien grandes difficultés, au moins pour les dosages de l'acide silicique et des oxydes ; nous indiquerons la marche qu'il convient de suivre, en considérant seulement le cas le plus simple, celui d'un silicate complètement attaquant par les acides.

L'analyse exige deux séries d'opérations : dans l'une on dose la silice et les oxydes ; dans l'autre on cherche seulement à déterminer l'arsenic et le phosphore.

Première série d'opérations. — On traite le silicate par l'acide chlorhydrique ; cet acide décompose les phosphures et les arseniures, en produisant de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène arsénié, qui se volatilisent ; on est ainsi débarrassé tout de suite des deux métalloïdes, et on peut continuer les opérations comme pour les silicates ordinaires. Il ne faudrait pas employer l'acide azotique, qui agirait, au moins en partie, comme oxydant, et donnerait naissance à une certaine quantité de phosphates et d'arséniates. Dans le cas spécial qui nous occupe, l'acide chlorhydrique est le seul acide dont on doive se servir pour attaquer le silicate ; s'il est nécessaire de produire une action oxydante, par exemple la peroxydation du protoxyde de fer, il faut attendre que les composés gazeux du phosphore et de l'arsenic soient entièrement expulsés.

Seconde série d'opérations. — On commence par transformer les phosphures et les arseniures, que contient la matière proposée, en phosphates et en arséniates, par un grillage un peu prolongé, sous le moufle d'un four de coupelle ; en chauffant seulement au rouge sombre, en évitant avec soin la fusion du silicate, on parvient assez aisément à produire la transformation désirée, sans perdre une partie des métalloïdes. Ce premier point étant atteint, on traite la matière par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique.

On n'a pas à s'inquiéter de la décomposition, complète ou incomplète, du silicate par l'acide, on est toujours certain d'avoir, dans la liqueur azotique, la totalité des deux acides phosphorique

et arsénique. Le seul avantage que présente la décomposition complète est de permettre une seconde pesée de la silice, servant de vérification au premier dosage. Dans la liqueur acide on sépare les deux acides arsénique et phosphorique, des oxydes du silicate, généralement oxyde de fer, alumine, chaux et magnésie ; puis on détermine la proportion par les méthodes précédemment indiquées.

Observation. — Dans le cas où le silicate n'est pas complètement attaqué par l'acide chlorhydrique, on est obligé de conduire un peu différemment la première de ces deux séries d'opérations. Il faut encore attaquer le silicate par l'acide chlorhydrique, afin d'expulser le phosphore et l'arsenic, puis évaporer à sec et reprendre par l'acide chlorhydrique. La matière insoluble dans l'acide renfermant une partie de silicate, il faut la fondre au carbonate de soude et de nouveau traiter par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique ; la silice est ainsi déterminée avec assez d'exactitude. Pour doser les oxydes, il faut réunir les deux liqueurs acides, et faire les dosages, en tenant compte de la présence de la soude. Si le silicate proposé contient des alcalis, on est forcé de faire une opération spéciale pour les rechercher.

SILICATES CONTENANT DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DU FLUOR. — Plusieurs silicates naturels contiennent en même temps des phosphates et des fluorures, en proportion assez notable pour qu'on doive chercher à déterminer l'acide phosphorique et le fluor ; leurs analyses sont alors très-longues, et les divers dosages sont peu exacts. La présence du fluor introduit, comme nous l'avons déjà vu, des causes d'erreur très-appreciables dans l'évaluation de l'eau et de l'acide silicique ; l'acide phosphorique ne peut être nettement séparé des terres et des terres alcalines. On ne peut même espérer une certaine approximation pour le fluor, pour l'acide phosphorique et pour les alcalis, que lorsqu'on peut disposer d'une quantité un peu considérable de matière ; en opérant sur quelques décigrammes, on n'obtiendrait aucun résultat satisfaisant.

L'analyse d'un silicate hydraté, contenant des alcalis, du fluor et de l'acide phosphorique, exige plusieurs séries d'opérations :

1° On détermine l'eau par calcination ; le résultat est peu exact

quand le silicate renferme une proportion un peu forte de fluor.

2° Le silicate parfaitement porphyrisé est mélangé avec 4 ou 5 parties de carbonate de soude; le mélange est chauffé dans un creuset de platine jusqu'au rouge vif. La matière, détachée du creuset, est traitée par l'eau; la dissolution contient: une partie de la silice et de l'acide phosphorique; la totalité du fluor, à l'état de sels alcalins; elle renferme, en outre, un peu d'alumine (lorsque le silicate en contient), et le carbonate de soude en excès. On ne cherche à déterminer que le fluor, en suivant la marche que nous avons indiquée dans le chapitre x: favoriser le dépôt de la silice et de l'alumine, en étendant de beaucoup d'eau, acidifiant légèrement par l'acide azotique, traitant ensuite par le carbonate d'ammoniaque, et laissant en repos pendant plusieurs jours après l'emploi de chacun de ces deux réactifs; précipiter ensuite le fluor en ajoutant un sel de chaux à la liqueur filtrée, et enfin séparer par l'acide acétique faible le carbonate de chaux qui accompagne le fluorure de calcium.

Dans la plupart des cas, l'acide phosphorique ne complique pas les opérations, parce qu'il est entraîné en totalité par l'alumine. Cependant, il peut arriver, pour des silicates contenant une assez grande proportion d'acide phosphorique et très-peu d'alumine, qu'une certaine quantité d'acide phosphorique reste dans la liqueur après le dépôt de la silice. Il faut alors tenir compte de la présence du phosphate de chaux dans le mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux. L'acide acétique faible dissout la plus grande partie du phosphate en même temps que le carbonate; après avoir pesé la matière insoluble dans l'acide acétique, on vérifie le degré de pureté de fluorure de calcium, en le traitant par l'acide sulfurique, et en pesant le sulfate de chaux avec les précautions convenables.

Il n'y a, du reste, aucun inconvénient à verser une petite quantité d'azotate d'alumine dans la dissolution que l'on obtient en traitant par l'eau la matière retirée du creuset de platine, après l'avoir étendue d'eau et légèrement acidifiée par l'acide azotique: l'addition ultérieure du carbonate d'ammoniaque précipite alors certainement tout l'acide phosphorique. Cet artifice conduit plus simplement au dosage du fluor que les procédés de séparation proposés jusqu'à présent.

3° Pour déterminer la silice, l'acide phosphorique et les oxydes,

on opère absolument comme si le silicate ne contenait pas de fluor ; dans le cas où le silicate est facilement attaqué par l'acide azotique, tous les dosages peuvent être faits sur la même matière. Dans le cas contraire, il faut deux séries d'expériences : l'une pour la détermination de la silice, de l'acide phosphorique, et des oxydes à l'exception des alcalis ; l'autre a pour but spécial la recherche des alcalis. Examinons ce dernier cas.

Le silicate proposé est mélangé intimement avec 1 partie, ou tout au plus avec 1 partie 1/2 de carbonate de soude ; le mélange est chauffé fortement au creuset de platine ; on ne cherche pas à faire entrer la matière en fusion, mais seulement à rendre le silicate attaqué par l'acide azotique, en employant le moins possible du réactif alcalin. La matière, détachée du creuset par refroidissement brusque, est traitée par l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à siccité ; le résidu, chauffé pendant vingt-quatre heures à une température un peu inférieure à 100 degrés, est repris par l'acide azotique ; la silice reste insoluble. Les fluorures sont décomposés partiellement pendant l'évaporation et la dessiccation, il en résulte une perte plus ou moins appréciable d'acide silicique, mais c'est là une cause d'erreur qui provient de la présence du fluor dans le silicate, et qu'il est impossible d'éviter complètement, quel que soit le procédé adopté pour la détermination de la silice.

La liqueur azotique contient encore un peu de fluor, en même temps que l'acide phosphorique, les bases des silicates et la soude en assez grand excès ; les bases sont le plus ordinairement l'alumine, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer. On applique à cette liqueur les procédés de séparation et de dosage qui seront exposés plus tard. On se sert généralement de l'acide sulfurique, du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool, pour séparer l'acide phosphorique des terres et des terres alcalines, et dans cette partie de l'opération le fluor est complètement expulsé : on n'a pas à en tenir compte dans les dosages.

Pour évaluer les alcalis, on peut suivre celle des méthodes qui paraît la plus convenable, ou celle à laquelle chaque opérateur est habitué ; parmi tous les procédés que nous avons fait connaître pour les silicates ne contenant pas de composés étrangers, le fluor et l'acide phosphorique n'exercent généralement aucune influence sur la conduite des opérations : le fluor est expulsé, ou

bien précipité en même temps que l'acide phosphorique, avec les terres et les terres alcalines.

§^{VI} SILICATES CONTENANT DE L'ACIDE SULFURIQUE. — On n'a signalé jusqu'à présent, l'acide sulfurique que dans un très-petit nombre de minéraux silicatés, et, par conséquent, on n'a que très-rarement à faire l'analyse exacte de silicates naturels contenant des sulfates. On a plus ordinairement à examiner, pour les usages industriels, des produits d'altération de certains minerais par les agents atmosphériques, mélanges assez hétérogènes d'argile ou de silicates divers, avec des minerais non altérés, et avec des carbonates, des sulfates, etc., provenant de leur altération. Il est impossible d'exposer ici des généralités relativement à l'analyse de ces substances; nous ne pourrions en parler que dans les chapitres consacrés aux métaux proprement dits.

Certains produits d'usines, minerais sulfurés, grillés et agglomérés, scories obtenues dans le traitement des minerais de plomb, etc., contiennent des sulfates et des silicates, quelquefois même des phosphates et des arséniates, des fluorures. Leurs analyses présentent des difficultés tellement grandes, exigent des opérations tellement longues, qu'on se dispense presque toujours de les faire, malgré l'intérêt que pourraient avoir les directeurs d'usines à se rendre compte, par des analyses approchées, des résultats obtenus dans les opérations successives du traitement métallurgique. Nous exposerons avec détails, dans les chapitres du cuivre et du plomb, les méthodes que l'on doit suivre pour l'analyse de ces produits complexes: nous ne présenterons ici qu'un aperçu général de la marche qu'il convient d'adopter, pour doser l'acide silicique et l'acide sulfurique, dans un silicate difficilement attaquant par les acides, renfermant comme bases l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer, l'alumine, la baryte, la chaux et la magnésie.

Dosage de l'acide sulfurique. — Dans une première série d'opérations, on cherche seulement à doser l'acide sulfurique; le silicate porphyrisé est mis en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude; la liqueur est chauffée pendant au moins vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition; de temps en temps on agite la fiole, afin de remettre le silicate en suspension, et de favoriser par là l'action du carbonate alcalin.

Les sulfates sont complètement décomposés et transformés en carbonates ; l'acide sulfurique passe en entier dans la dissolution à l'état de sulfate de soude. Le carbonate alcalin agit aussi sur les silicates, mais l'action est incomplète, il ne se dissout qu'une partie de l'acide silicique.

Après avoir séparé par filtration les matières indissoutes, après avoir achevé sur le filtre leur lavage à l'eau bouillante, on étend la liqueur de beaucoup d'eau, on l'acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, et on laisse en repos pendant plusieurs jours. On arrive ainsi à faire déposer une partie de la silice, mais il en reste toujours une proportion plus ou moins grande dans la dissolution. On sépare le dépôt et on précipite enfin l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Le sulfate de baryte est lavé, purifié et pesé avec les précautions que nous avons fait connaître (chap. v) ; quand on l'a pesé, on vérifie qu'il ne contient pas de silice, et, lorsque cela est nécessaire, on corrige le nombre donné par la première pesée.

On arrive ainsi à déterminer fort exactement la proportion d'acide sulfurique, mais il est impossible de reconnaître avec quelles bases cet acide est combiné ; on n'obtiendrait à cet égard que des indications erronées en cherchant quels carbonates contient la matière que laisse indissoute la liqueur alcaline par laquelle on a traité le silicate. Cette matière renferme les carbonates qui proviennent de la décomposition du silicate lui-même par le carbonate de soude, et qui sont souvent en quantité plus grande que les carbonates produits par la transformation des sulfates. Relativement à l'état de combinaison de l'acide sulfurique, on ne peut émettre que des hypothèses plus ou moins plausibles, d'après la nature des bases que renferme la substance proposée, et d'après les opérations métallurgiques dans lesquelles cette substance a été produite.

Détermination de l'acide silicique. — La détermination de la silice est un peu plus complexe que celle de l'acide sulfurique, principalement quand on peut craindre la présence de grenailles métalliques, irrégulièrement disséminées dans le silicate proposé. Les plus grosses grenailles peuvent être aisément séparées par le triage ou par le tamisage ; mais celles qui sont très-fines se retrouvent, au moins en partie, jusque dans la matière porphyrisée, sur laquelle on fait l'analyse. On ne doit pas fondre

dans un creuset de platine le silicate mélangé avec du carbonate de soude, parce que les parties métalliques attaqueraient le creuset; il faut nécessairement traiter d'abord par l'acide azotique, évaporer à sec et reprendre par l'acide azotique.

Le résidu insoluble dans l'acide contient : la portion du silicate qui n'a pas été attaquée; la silice de la fraction du silicate que l'acide azotique a décomposée; du sulfate de baryte; elle peut même contenir, si on ne lave pas avec les plus grands soins, une certaine quantité de sulfates de plomb et de chaux. Ce résidu est reçu sur un filtre, lavé, séché et séparé du papier; le filtre est brûlé à part. Les cendres et le résidu sont mélangés avec 4 parties de carbonate de soude; le mélange est placé dans un creuset de platine et chauffé fortement pendant quelques minutes; il faut conduire le feu de telle manière que le creuset de platine soit toujours entouré de gaz oxydants, afin d'éviter la réduction partielle des oxydes métalliques.

La matière, séparée du creuset par refroidissement brusque, est traitée par l'eau, qui dissout une partie de la silice à l'état de silicate de soude, et laisse insolubles, à l'état de carbonates, les bases telles que la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb, qui pourraient former avec l'acide sulfurique des composés insolubles ou peu solubles. La détermination de la silice dans la dissolution ne présente que les difficultés ordinaires; on l'acidifie par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide chlorhydrique; on pèse la silice ainsi rendue insoluble. Cependant ce dosage partiel n'est pas très-exact; la liqueur sur laquelle on opère est nécessairement fort étendue, la décomposition du silicate alcalin sépare l'acide silicique sous forme d'une gelée volumineuse; l'évaporation à sec occasionne presque toujours des pertes sensibles, soit par projections, soit par entraînement.

D'un autre côté, quand on traite par l'eau la matière fondue avec le carbonate alcalin, on ne dissout pas la totalité de l'acide silicique à l'état de silicate de soude : les oxydes qui restent insolubles avec les carbonates de baryte, de chaux, etc., en retiennent une certaine quantité. Il est donc nécessaire de faire un second dosage partiel de la silice, en traitant par l'acide azotique les oxydes et les carbonates; on évapore à sec et on reprend par un acide; on pèse la silice que ces opérations ont rendue insoluble.

En suivant la marche que nous venons d'indiquer, la détermination de la silice est divisée en deux parties; le résultat n'est pas exact, mais l'approximation obtenue suffit, en général, pour les besoins de la métallurgie.

Les séparations et les dosages des oxydes présentent presque toujours de grandes difficultés, sur lesquelles nous insisterons plus tard.

SILICATES CONTENANT DES SULFURES. — Quelques minéraux et plusieurs produits industriels, par exemple, le *lapis-lazuli*, les *laitiers* de hauts fourneaux, le *bleu d'outremer* artificiel, contiennent une certaine quantité de sulfures, et dégagent de l'hydrogène sulfuré quand on les traite par des acides non oxydants. Dans ces substances, on peut doser avec une assez grande exactitude le soufre existant à l'état de sulfures, et l'acide silicique des silicates; mais il est ordinairement impossible de reconnaître avec quels métaux le soufre est combiné. On ne peut avoir à cet égard que des indications plus ou moins probables, d'après l'ensemble des résultats donnés par l'analyse des minéraux, ou d'après le mode de préparation des produits industriels.

Prenons pour exemple l'analyse d'un laitier contenant des sulfures. L'analyse exige deux séries d'opérations : l'une pour la détermination du soufre, l'autre pour le dosage de la silice et des oxydes.

Détermination du soufre. — On traite le laitier, réduit en poudre fine, par l'acide chlorhydrique, en faisant rendre les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre (voir, pour les détails, chap. v). Les laitiers sulfureux contiennent presque toujours des phosphures et des arseniures, qui sont également décomposés par l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène phosphoré et d'hydrogène arsenié. Ces gaz divers doivent traverser lentement la liqueur ammoniacale; l'hydrogène sulfuré est absorbé en totalité, les deux autres ne le sont qu'en partie.

Quand l'action de l'acide paraît épuisée, on chauffe pendant quelques instants, afin de balayer l'appareil; on bouche le flacon qui contient la liqueur ammoniacale, et on le laisse en repos pendant plusieurs heures.

Il se forme dans le flacon un dépôt de sulfure, de phosphore

et d'arseniure de cuivre ; on le lave par décantation, on le traite par l'eau régale bouillante, de manière à oxyder la totalité du soufre ; puis on précipite par le chlorure de barium, et on pèse le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires. Le phosphore et l'arsenic n'introduisent aucune difficulté dans le dosage du soufre ; nous avons déjà fait connaître de quelle manière on doit procéder pour déterminer ces deux corps dans une opération spéciale.

Dosage de l'acide silicique. — On attaque par l'acide chlorhydrique le laitier bien porphyrisé, et on procède comme dans le cas précédemment examiné des silicates contenant des phosphures. S'il s'agissait d'un silicate incomplètement décomposé par l'acide chlorhydrique, il ne faudrait pas moins commencer par l'action de cet acide, afin d'expulser le soufre et de n'avoir plus à s'en occuper dans le reste des opérations. L'attaque du silicate, commencée par l'acide chlorhydrique seul, serait ensuite terminée après fusion au carbonate de soude.

Les considérations dans lesquelles nous venons d'entrer ne s'appliquent pas aux silicates naturels qui contiennent des sulfures métalliques, tels que les pyrites de fer et de cuivre, disséminés presque toujours avec une grande irrégularité dans ces minéraux. On doit s'attacher principalement à doser le métal utile ; le silicate forme seulement la *gangue*, dont l'analyse est rarement utile.

SILICATES CONTENANT DE L'ACIDE BORIQUE. — L'acide borique existe dans un certain nombre de silicates naturels ; mais les caractères de cet acide sont si mal définis, qu'il est souvent difficile de constater sa présence, et qu'il est toujours impossible de le doser exactement. Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit au chapitre xiv relativement à cet acide ; nous devons nous borner à l'exposé général de la marche qu'il convient de suivre pour déterminer l'eau, l'acide silicique, et les bases, dans les silicates qui renferment de l'acide borique.

Considérons le cas le plus ordinaire, celui d'un silicate incomplètement attaqué par les acides. L'analyse comprend trois séries d'opérations : la première pour déterminer l'eau ; la seconde pour doser la silice ; la troisième pour évaluer toutes les bases contenues dans la matière proposée.

Détermination de l'eau. — On détermine encore l'eau par la

perte de poids que le silicate éprouve par calcination. On s'oppose à la volatilisation de l'acide borique qui pourrait, dans certains cas, fausser le résultat, en mélangeant préalablement le silicate avec un poids déterminé d'oxyde de plomb. Il est inutile d'opérer comme nous l'avons indiqué pour l'acide borique seul, parce que, dans les silicates, l'acide borique est certainement combiné avec des oxydes. On ne s'opposerait pas à sa volatilisation avec plus d'efficacité en employant l'oxyde de plomb hydraté qu'en se servant de litharge porphyrisée. On n'est jamais certain de retenir la totalité de l'acide borique par l'oxyde métallique, mais c'est là le seul moyen dont on dispose pour s'opposer à la volatilisation ; la perte de poids par calcination ne donne pour l'eau qu'une approximation douteuse, toutes les fois au moins que le silicate renferme une quantité un peu notable d'acide borique. L'incertitude est plus grande encore quand le fluor accompagne l'acide borique, ce qui se présente assez fréquemment.

Dosage de la silice. — On dose l'acide silicique en suivant la méthode ordinaire : on fait un mélange intime du silicate proposé avec 4 parties de carbonate de soude ; on chauffe au creuset de platine, on traite par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend par le même acide. L'acide silicique reste seul insoluble. Son dosage n'est pas influencé par la présence de l'acide borique, car la portion de cet acide qui n'est pas volatilisée pendant l'évaporation se dissout en entier dans l'acide chlorhydrique.

Évaluation des oxydes. — Les divers dosages peuvent être faits à peu près aussi exactement que si les silicates ne renfermaient pas d'acide borique. Lorsque cet acide n'existe qu'en proportion très-faible, on peut négliger son action sur la netteté des séparations et des précipitations. Quand l'acide borique est en quantité appréciable, il faut s'en débarrasser avant de procéder à l'analyse. On y arrive très-aisément en attaquant le silicate par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium. Après avoir traité les fluorures par l'acide sulfurique, évaporé à sec et chauffé jusqu'au rouge sombre, on est assuré qu'il ne reste plus d'acide borique, et on fait l'analyse des sulfates. Aux difficultés que présenterait l'acide borique, on en substitue d'autres, qui sont relativement faciles à surmonter, celles qui résultent de la présence de l'acide sulfurique.

Les considérations que nous venons d'exposer sont bien loin de comprendre tous les cas spéciaux de l'analyse des minéraux silicatés, des laitiers, des scories ou des autres produits d'usines renfermant des silicates ; mais elles suffisent pour faire comprendre quelle marche il convient de suivre dans chaque cas particulier.

§ 5. — Acide hydrofluosilicique.

L'acide hydrofluosilicique étant quelquefois employé dans les analyses pour la séparation de la baryte, nous pensons devoir rappeler ses principaux caractères, et indiquer les précautions qu'il convient de prendre pour l'obtenir suffisamment pur. Nous ne parlerons pas de l'analyse des hydrofluosilicates, parce qu'aucun des procédés qui ont été proposés jusqu'à présent ne peut donner des résultats un peu approchés.

Préparation. — On prépare l'acide hydrofluosilicique en faisant arriver le gaz fluorure de silicium dans un volume d'eau considérable. La disposition d'appareil la plus simple est la suivante : on met dans une grande cornue de verre un mélange intime de spath fluor et de quartz porphyrisé ; on introduit ensuite de l'acide sulfurique concentré, à l'aide d'un entonnoir dont le tube pénètre jusque dans la panse de la cornue ; on agite doucement jusqu'à ce que la matière solide soit bien uniformément imprégnée d'acide ; on place la cornue sur un fourneau portatif, et on fait plonger le col dans une grande fiole à moitié remplie d'eau, et convenablement inclinée : le bec de la cornue doit être à quelque distance du niveau du liquide.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe doucement la cornue ; le fluorure de silicium est décomposé par l'eau en produisant de l'acide hydrofluosilicique qui se dissout, et de l'acide silicique hydraté, qui se dépose seulement en partie sous forme d'une gelée volumineuse.

Il n'y a pas d'acide sulfurique entraîné par le fluorure de silicium, tant que la cornue est chauffée très-doucement ; mais il en passerait une petite quantité dans la fiole si on n'avait pas employé un entonnoir suffisamment long pour introduire l'acide

sulfurique dans la cornue, car il serait impossible de nettoyer complètement les parois du col. Du reste, ces deux précautions, chauffer très-doucement, verser l'acide avec un entonnoir, sont des plus simples, et, par suite, il est très-facile d'éviter la présence de l'acide sulfurique dans le liquide de la fiole.

On interrompt l'expérience quand on pense avoir produit la quantité d'acide hydrofluosilicique dont on a besoin. La fiole contient : l'acide hydrofluosilicique dissous dans l'eau ; de l'acide silicique hydraté, également dissous ; de la silice gélatineuse, en partie en suspension, en partie adhérente aux parois. Nous pouvons admettre, d'après ce qui vient d'être dit, l'absence de l'acide sulfurique.

L'acide devant être employé comme réactif pour la séparation de la baryte des autres terres alcalines, ou pour constater la présence de la potasse, il serait essentiel qu'il ne contint pas d'acide silicique en dissolution ou en suspension. Il faut donc chercher à purifier le produit de la décomposition du fluorure de silicium, et, à cet égard, on éprouve des difficultés à peu près insurmontables.

On parvient à rassembler la silice gélatineuse, et même à précipiter une partie de l'acide silicique dissous, en étendant de beaucoup d'eau, en laissant la fiole en repos pendant plusieurs jours, et en filtrant ensuite sur une toile très-fine ; mais ce moyen, le seul qui puisse être employé, ne suffit pas pour séparer complètement l'acide silicique dissous. Cet acide, produit par la décomposition du fluorure de silicium, est notablement plus soluble, et reste en dissolution plus stable, que la silice hydratée préparée par tout autre procédé. Le liquide, parfaitement clair et incolore, qu'on obtient par décantation ou par filtration, à la suite d'un repos très-prolongé, est par conséquent une dissolution plus ou moins concentrée d'acide hydrofluosilicique, contenant encore une proportion indéterminée de silice. Dans les réactions pour lesquelles on l'emploie, on doit toujours craindre d'être induit en erreur par un dépôt de silice. Cette certitude de l'impureté du réactif, aussi bien que la longueur de sa préparation, doit faire éviter l'emploi de l'acide hydrofluosilicique dans tous les cas où il est possible de se servir d'agents différents.

On doit toujours préparer soi-même cet acide, et ne pas se servir d'un produit acheté, parce que les soins apportés dans

toutes les parties de la préparation sont la seule garantie qu'on puisse avoir de sa pureté relative, de l'absence de l'acide sulfurique, de l'état de dissolution stable de l'acide silicique que contient toujours le réactif.

CARACTÈRES PRINCIPAUX. — On représente l'acide hydrofluosilicique par la formule $3\text{HF} + 2\text{SiF}_2$, mais nous devons dire que cette formule est seulement une hypothèse adoptée comme expliquant la décomposition du fluorure de silicium, et les réactions de l'acide lui-même ; les analyses des composés qui renferment du fluor et du silicium ne peuvent être faites avec exactitude, il est impossible d'établir rigoureusement leur composition.

L'acide hydrofluosilicique en dissolution peut être conservé pendant quelques jours dans des vases de verre ; mais ils sont dépolis au bout d'un certain temps ; aussi, il vaut mieux préparer l'acide toutes les fois qu'il est nécessaire de l'employer ; il n'est pas du tout démontré que l'acide hydrofluosilicique conserve ses propriétés utiles plusieurs mois après sa préparation.

Chauffé progressivement dans une capsule de platine, l'acide peut être concentré, et même en partie vaporisé, sans décomposition ; mais quand on chauffe un peu rapidement, et surtout quand on opère dans un vase de verre ou de porcelaine, il y a toujours décomposition partielle de l'acide, à la fin de l'évaporation. Il se produit du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique ; ce dernier agit sur la silice dissoute et sur les parois du vase, et forme encore une certaine quantité de fluorure de silicium.

Presque tous les acides favorisent cette décomposition ; les acides phosphorique et sulfurique sont ceux dont l'action est la plus énergique ; il est très-probable qu'en chauffant un peu rapidement, dans un vase de platine, l'acide hydrofluosilicique avec de l'acide sulfurique en excès, le premier se divise complètement en acide fluorhydrique et en fluorure de silicium. On ne connaît pas de réaction qui permette de constater si la décomposition est en réalité totale, on peut seulement démontrer que les vapeurs qui se dégagent attaquent très-énergiquement le verre, et que par conséquent elles contiennent une forte proportion d'acide fluorhydrique.

HYDROFLUOSILICATES. — Mis en présence des bases, l'acide hydrofluosilicique forme des composés qu'on désigne sous le nom d'*hydrofluosilicates*, et qu'il est permis de considérer comme des fluorures doubles ; on les représente par la formule générale $3RF + 2SiF^2$. Les deux plus importants sont ceux qui renferment du potassium et du barium ; ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide hydrofluosilicique en excès. Tous les autres sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent assez facilement dans un excès plus ou moins grand d'acide hydrofluosilicique. Tous les hydrofluosilicates sont décomposés par la chaleur en fluorures métalliques et en fluorures de silicium. Nous examinerons seulement ceux de potasse et de baryte.

Hydrofluosilicate de potasse. — Le fluorure double de silicium et de potassium se produit quand on sature par l'acide hydrofluosilicique la potasse ou le carbonate de potasse en dissolution ; il se forme un précipité gélatineux, très-volumineux, presque transparent et incolore, se rassemblant avec la plus grande lenteur au fond des vases. Il est assez nettement insoluble dans l'eau et dans l'acide hydrofluosilicique, mais il se dissout partiellement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, même quand ces deux acides sont très-étendus. Aussi n'obtient-on pas la précipitation complète de la potasse quand on verse l'acide hydrofluosilicique dans du chlorure de potassium, ou dans de l'azotate de potasse ; il ne se forme même pas toujours un précipité quand on opère sur des liqueurs un peu concentrées.

Tous les acides un peu forts se comportent comme les deux acides que nous venons de citer ; les acides sulfurique et phosphorique décomposent avec la plus grande facilité l'hydrofluosilicate de potasse, en produisant du sulfate ou du phosphate de potasse, du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique. L'acide acétique est à peu près sans action.

Le fluorure double de silicium et de potassium est soluble dans les dissolutions étendues qui renferment des alcalis libres ou des carbonates alcalins. Si, de plus, on chauffe jusqu'à l'ébullition, il y a décomposition du fluorure de silicium, formation de fluorure alcalin et dépôt de silice hydratée. La silice se dépose seulement quand l'alcali n'est pas en proportion un peu grande ; elle se dissout en présence d'un excès convenable d'alcali ou de carbonate alcalin.

On voit d'après ces propriétés qu'il n'est pas toujours facile de constater la présence de la potasse dans une dissolution, en se servant de l'acide hydrofluosilicique ; la précipitation ne peut être complète que si on opère dans des liqueurs contenant seulement des alcalis libres, des carbonates, ou des acétates alcalins, l'acide étant employé en quantité plus que suffisante pour neutraliser toutes les bases. Il est même indispensable de verser un assez grand excès du réactif, afin de ne pas confondre la soude avec la potasse. L'hydrofluosilicate de soude est presque insoluble dans l'eau, et ne se dissout entièrement que dans l'acide hydrofluosilicique en excès. Dans des dissolutions qui renferment les alcalis à l'état de chlorures, d'azotates, etc., l'absence de précipité par l'acide hydrofluosilicique n'est pas toujours une preuve que les dissolutions ne contiennent pas un peu de potasse ; la réaction est incertaine, surtout quand on opère dans des liqueurs concentrées et chaudes.

Il ne faut pas penser, d'ailleurs, à utiliser pour le dosage de la potasse le précipité que produit l'acide hydrofluosilicique ; il est beaucoup trop gélatineux pour pouvoir être lavé.

Hydrofluosilicate de baryte. — Le fluorure double de silicium et de barium est blanc, très-volumineux au moment de sa formation ; il se rassemble assez rapidement au fond du vase dans lequel il a été produit, et peut être lavé par décantation.

Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide hydrofluosilicique ; il se dissout à peine dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus ; mais ces acides le décomposent, au moins en partie, lorsqu'ils sont concentrés.

On peut obtenir la précipitation à peu près complète de la baryte en versant l'acide hydrofluosilicique en excès dans des liqueurs étendues, très-peu acides, qui contiennent du chlorure de barium ou de l'azotate de baryte. Cette réaction est utilisée, comme nous l'indiquerons plus tard, pour séparer la baryte de la strontiane et de la chaux, dont les hydrofluosilicates, insolubles dans l'eau, se dissolvent assez facilement dans un excès d'acide hydrofluosilicique.

L'acide sulfurique décompose assez rapidement l'hydrofluosilicate de baryte, en formant du sulfate de baryte, et en produisant du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique ; pour que la décomposition soit complète, il est nécessaire d'évaporer à sec,

et de chauffer progressivement au rouge sombre ; il reste alors le sulfate de baryte, ordinairement très-pur. Cette transformation est utilisée pour le dosage de la baryte précipitée par l'acide hydrofluosilicique.

Lorsqu'on fait chauffer longtemps, à une température voisine de l'ébullition, l'hydrofluosilicate de baryte, mis en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin, le sel est partiellement décomposé, il se forme du carbonate de baryte, du fluorure et du silicate alcalins. On réussit plus sûrement par voie sèche, en fondant au creuset de platine l'hydrofluosilicate mélangé avec 5 parties de carbonate de potasse ou de soude, à obtenir la transformation complète en carbonate de baryte ; en traitant par l'eau la matière fondue, on laisse le carbonate alcalin terreux seul insoluble.

Les alcalis caustiques décomposent aussi partiellement l'hydrofluosilicate de baryte par voie humide ; leur action par voie sèche n'est pas aussi complète que celle des carbonates ; en épuisant par l'eau la matière fondue, on laisse insoluble la majeure partie, sinon la totalité de la baryte, mais elle retient une proportion appréciable de fluorure et de silicate.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Il est bien rare qu'on ait à constater la nature des hydrofluosilicates, car on ne les rencontre dans les opérations analytiques que lorsqu'on cherche à les produire par l'action de l'acide hydrofluosilicique. Il est, du reste, facile de les reconnaître aux deux caractères suivants :

Chauffés un peu fortement, ils laissent dégager du fluorure de silicium ; les vapeurs produites n'ont pas d'action sur le verre, tant qu'on opère à l'abri de l'air et de l'humidité ;

Traités par l'acide sulfurique, et à l'aide de la chaleur, ils sont décomposés complètement, en donnant du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique ; les vapeurs attaquent énergiquement le verre.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
PRÉFACE	v
INTRODUCTION	1
PREMIÈRE PARTIE.	
CHAPITRE I. — OXYGÈNE	9
CHAPITRE II. — HYDROGÈNE	12
§ 1. — Hydrogène gazeux	12
§ 2. — Combinaisons de l'hydrogène avec l'oxygène	19
Eau considérée comme dissolvant et comme réactif	20
Eau considérée comme matière à éliminer	27
Dosage de l'eau	34
§ 3. — Dosage de l'hydrogène dans les matières organiques	49
CHAPITRE III. — CARBONE	57
§ 1. — Combinaisons du carbone avec l'oxygène	59
Acide oxalique	59
Acide carbonique	75
§ 2. — Examen des combustibles	86
Bois	87
Charbon de bois	100
Tourbe	108
Charbon de tourbe	114
Houilles et lignites	116
Coke	136
Anthracite	139
Graphite	142
CHAPITRE IV. — AZOTE	144
§ 1. — Combinaisons de l'azote avec l'oxygène	145
Acide azotique	145
Acide azoteux	169
§ 2. — Combinaison de l'azote avec l'hydrogène	172
§ 3. — Combinaison de l'azote avec le carbone	186
§ 4. — Dosage de l'azote dans les matières organiques	192
CHAPITRE V. — SOUFRE	197
§ 1. — Soufre libre	197
§ 2. — Sulfures métalliques	211

	Pages.
§ 3. — Dosage du soufre dans les matières organiques.	225
§ 4. — Combinaisons du soufre avec l'oxygène.	227
Acide hyposulfureux.	228
Acide sulfureux.	232
Acide hyposulfurique.	258
Acide sulfurique.	241
§ 5. — Combinaisons du soufre avec l'hydrogène.	253
Hydrogène sulfuré.	253
CHAPITRE VI. — SÉLÉNIUM.	267
§ 1. — Combinaisons du sélénium avec l'oxygène.	267
Acide sélénieux.	268
Acide sélénique.	274
§ 2. — Minéraux contenant du sélénium.	284
CHAPITRE VII. — TELLURE.	289
§ 1. — Combinaisons du tellure avec l'oxygène.	291
Acide tellureux.	292
Acide tellurique.	296
§ 2. — Minéraux du tellure.	303
CHAPITRE VIII. — ARSENIC.	310
§ 1. — Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène.	311
Acide arsénieux.	312
Acide arsénique.	316
§ 2. — Dosage de l'arsenic.	322
§ 3. — Minéraux de l'arsenic.	342
CHAPITRE IX. — PHOSPHORE.	346
§ 1. — Combinaisons du phosphore avec l'oxygène.	348
Acide hypophosphoreux.	348
Acide phosphoreux.	350
Acide phosphorique.	352
Dosage de l'acide phosphorique.	368
Détermination des acides phosphoreux, hypophosphoreux.	385
Dosage du phosphore dans les matières organiques.	388
§ 2. — Hydrogène phosphoré.	391
CHAPITRE X. — FLUOR.	395
§ 1. — Caractères des fluorures.	396
§ 2. — Dosage du fluor.	403
CHAPITRE XI. — CHLORE.	415
§ 1. — Emploi du chlore comme réactif.	417
§ 2. — Acide chlorhydrique. — Chlorures.	425
Dosage du chlore dans les chlorures.	435
§ 3. — Combinaisons du chlore avec l'oxygène.	443
Acide hypochloreux.	445
Acide chlorique.	448
Acide perchlorique.	452

TABLE DES MATIERES.

607

	Pages.
CHAPITRE XII. — BROME.	457
§ 1. — Bromures.	458
§ 2. — Acide bromique.	464
CHAPITRE XIII. — IODE.	468
§ 1. — Combinaisons de l'iode avec l'hydrogène.	469
Iodures métalliques.	470
Dosage de l'iode.	475
§ 2. — Combinaisons de l'iode avec l'oxygène.	489
Acide iodique.	489
Acide hyperiodique.	491
CHAPITRE XIV. — BORE.	494
§ 1. — Acide borique.	495
Dosage de l'acide borique.	501
§ 2. — Fluorure de bore.	512
CHAPITRE XV. — SILICIUM.	514
§ 1. — Acide silicique.	517
§ 2. — Silicates.	524
§ 3. — Dosage de l'acide silicique.	546
§ 4. — Analyse des silicates.	574
Cas particuliers.	576
§ 5. — Acide hydrofluosilicique.	599

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

PARIS. — TYPOGRAPHIE HENNUYER, RUE DU BOULEVARD, 7.

Fig. 1. Réduction des oxydes métalliques par l'Hydrogène.

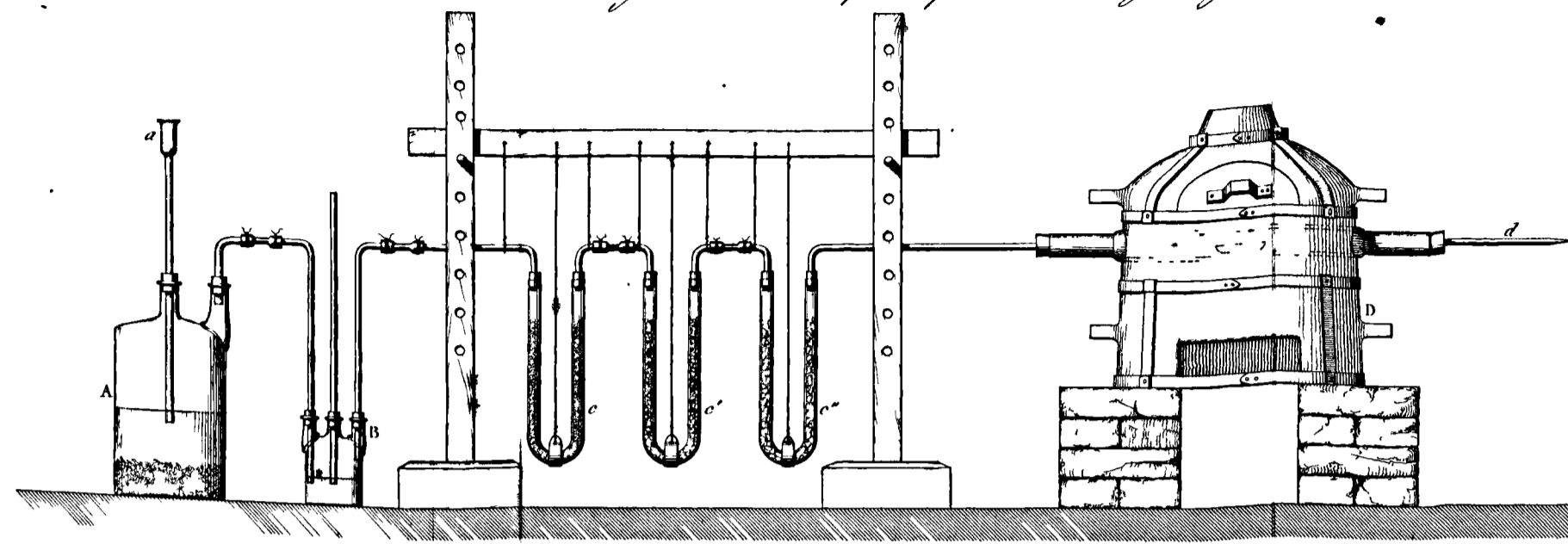


Fig. 2. Dosage de l'Hydrogène et du carbone dans les matières organiques.

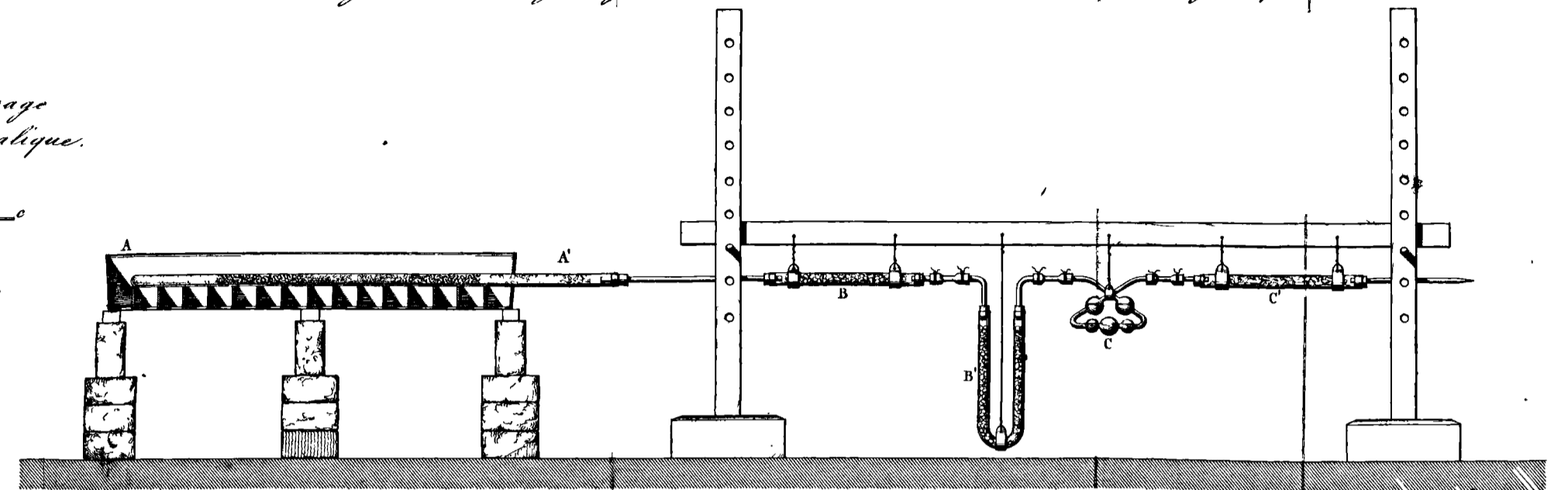


Fig. 4. Dosage de l'acide oxalique.

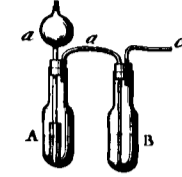


Fig. 3. Dosage de l'Hydrogène et du carbone dans les combustibles.

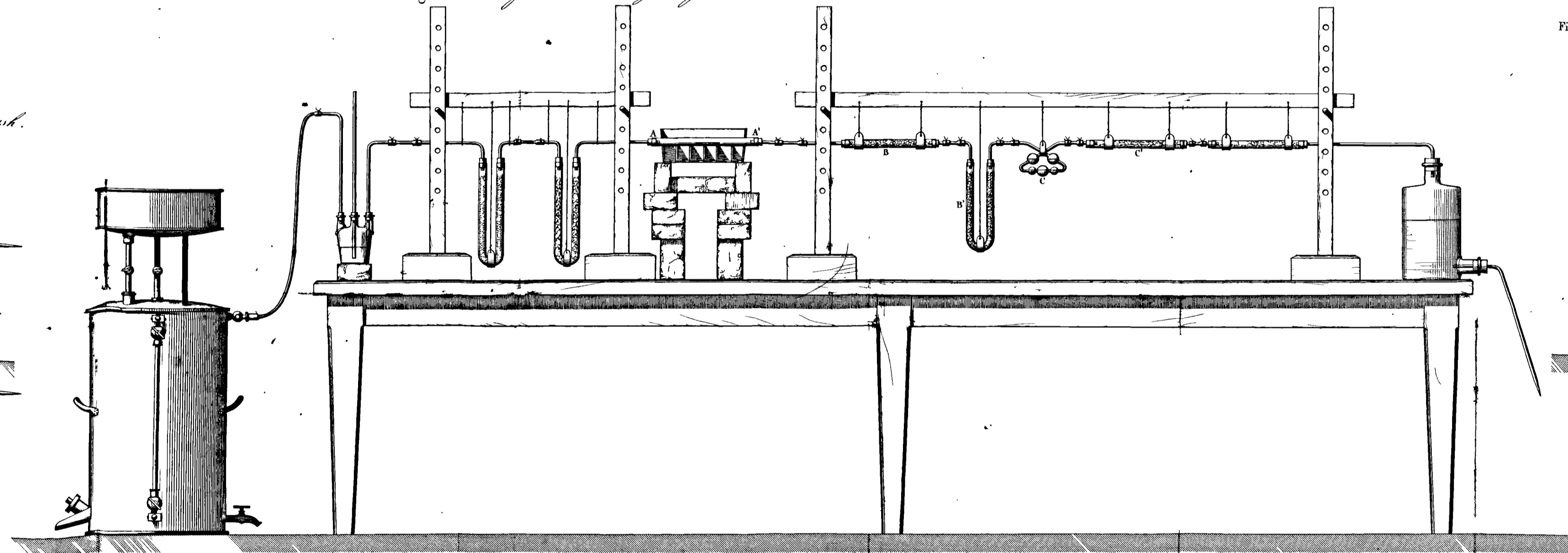


Fig. 5. Dosage de l'acide carbonique.

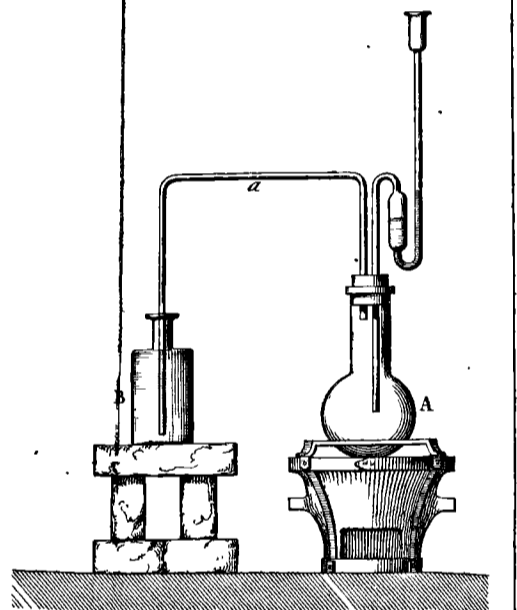


Fig. 9. Appareil de Marsh.

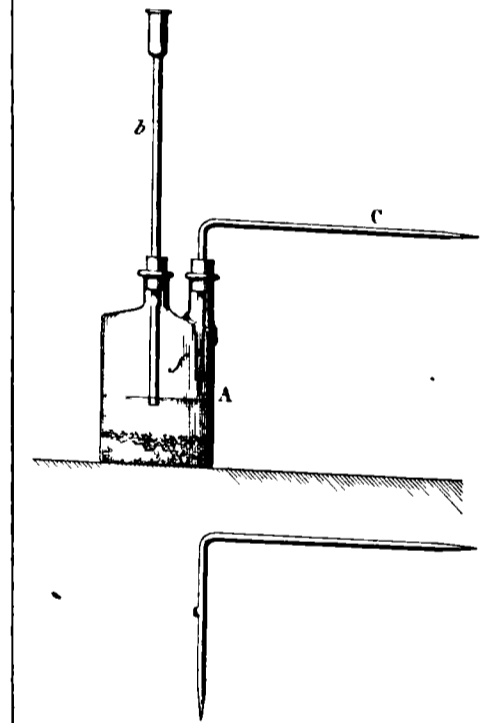


Fig. 6. Evaluation de l'acide azotique.

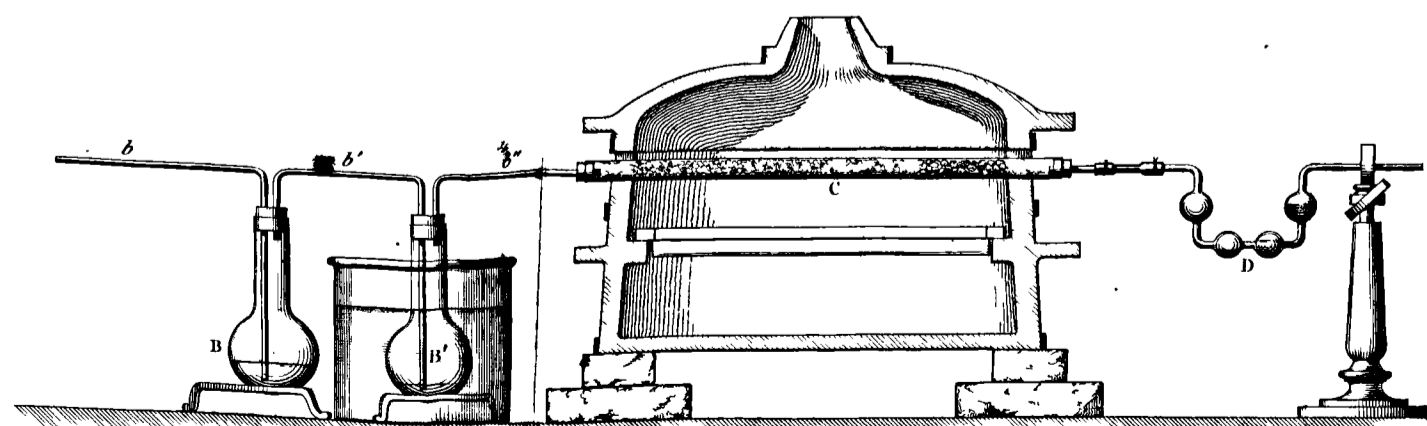


Fig. 7. Dosage de l'azote dans les matières organiques.

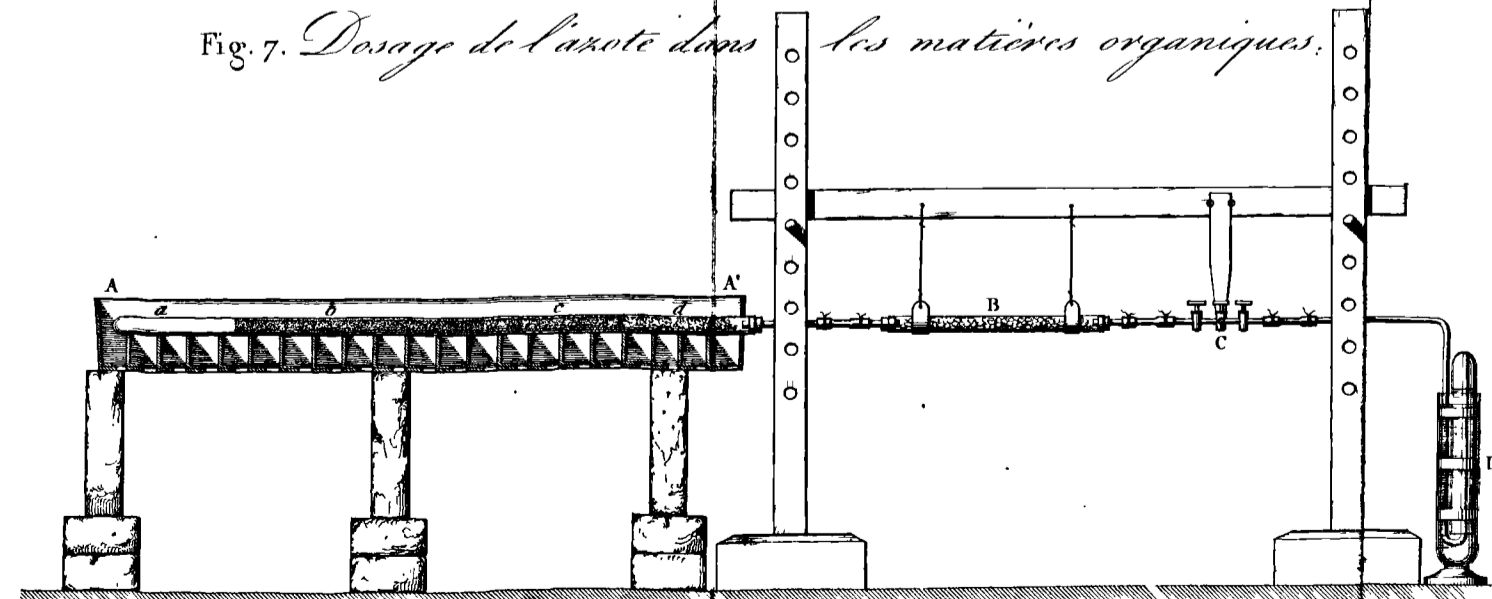
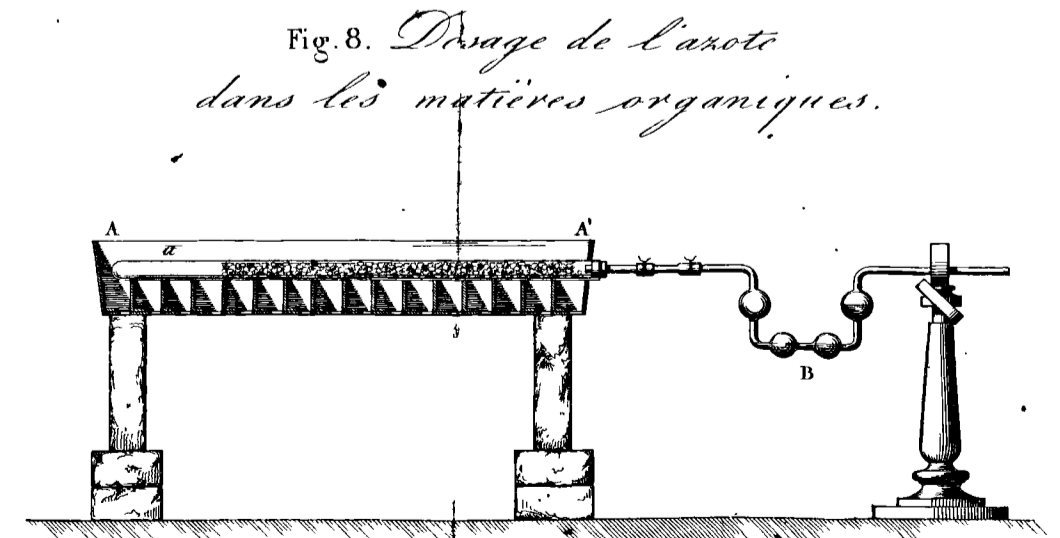


Fig. 8. Dosage de l'azote dans les matières organiques.



Echelle de 0,10 pour 1 mètre.

2 Mètres.